D. J. Wouters

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR
A. A. BENEDETTI PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS
E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF
M. K. ZACHERL - Wien

1959
ZWEITES HEFT
MIT 56 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 17. DEZEMBER 1958

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1959

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1959 wird ein Band von etwa 1000 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 732.—, DM 122.—, sfr. 124.90, $ 29.—, £ 10/7/6 erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:
Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:
Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:
Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:
Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:
Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1959 **Inhaltsverzeichnis** 2. Heft

Seite

Maurmeyer, R. K., M. Margosis, and **T. S. Ma.** Microtitration of Weak Organic Acids in Nonaqueous Solvents 177

Ehrenberger, F. Neue Schnellmethode zur mikroanalytischen Bestimmung von Chlor, Brom und Fluor in organischen Substanzen.. 192

Hegedüs, A. J., und **M. Dvorszky.** Die turbidimetrische Bestimmung von Phosphorspuren in Wolfram und in anderen Metallen..... 202

Malmberg, E. W., B. Weinstein, D. L. Fishel, and **R. A. Krause.** Quantitative Determination of Trace Amounts of Carbonyl Compounds. II. Colorimetric Analysis for Acetaldehyde 210

Sandri, G. Die Platinbromwasserstoffsäure als neues Reagens für den Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen 214

Sandri, G. Der mikrochemische Nachweis des Anabasins und seine Unterscheidung von Nikotyrin und Nikotin 221

Hozumi, K., and **S. Amako.** Modified Dumas Nitrogen Determination: The Correct Temperature for the Reduced Copper..... 230

Kreisky, F. Spektrophotometrische Mikrobestimmung von Kalium und Natrium 243

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Contribution from the Department of Chemistry, Brooklyn College of New York City, Brooklyn 10, N. Y.

Microtitration of Weak Organic Acids in Nonaqueous Solvents

By

R. K. Maurmeyer, Michel Margosis, and **T. S. Ma**

With 4 Figures

(Received May 9, 1958)

The objectives of this paper are the demonstration of the feasibility of applying nonaqueous techniques to the determination of weak organic acids on a micro scale, the evaluation of various solvents, and the study of the limiting factors in the titrimetric determination of weak organic acids with visual or potentiometric endpoints.

A wide variety of solvent-titrant-indicator systems have been used on the macro scale. When attempts were made to adapt the macro methods to the micro (0.1 milliequivalent) scale as defined by *Cheronis* and *Ma*[1], we were confronted with the problems of (a) the increasing interferences by the carbon dioxide of the air and (b) the decreasing effectiveness of the titrant. The method described below has been developed with the aim of circumventing such difficulties.

Apparatus and Equipment

Titration Vessel. In order to minimize the absorption and consequent interference of carbon dioxide from the air, a special titration vessel was designed (Fig. 1). It is essentially a small Florence flask with a total capacity of approximately 50 ml, which has five necks, one in line with the vertical axis of the vessel and the other four equally spaced, slightly oblique, and lower. The vertical neck has a glass joint which accommodates the tip of the microburet. Two diametrically opposed side openings are 1-cm in diameter to allow insertion of electrodes. The other two openings permit a continuous flushing with nitrogen gas. The capillary tube ends 2 to 3 mm from the bottom of the vessel. The exit is attached with a gasket type rubber seal that overlaps the rim of the neck.

Microburet. The Machlett buret (Fig. 1) is modified for use of non-aqueous standard alkali solution. It is an automatic buret of 10 ml graduated to 0.05 ml with a storage bulb of 1-liter capacity. It allows the exclusion of air during storage and use of the titrant. The very

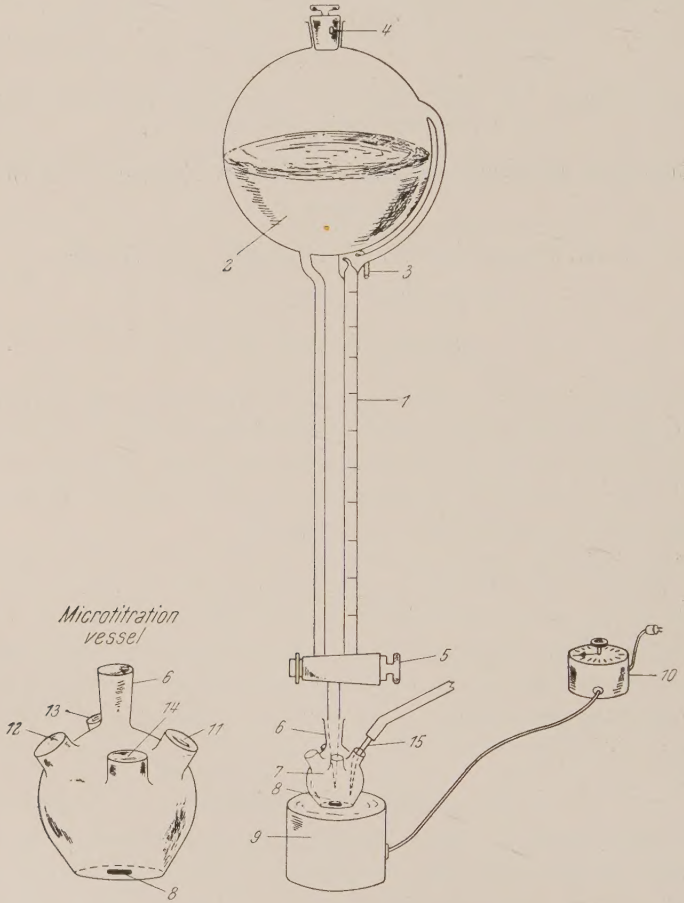


Fig. 1. Microtitration Apparatus

1 buret; *2* titrant; *3* nitrogen inlet; *4* excess pressure outlet; *5* two-way Teflon stopcock, *6* ground-glass joint; *7* titration vessel; *8* magnetic bar; *9* magnetic stirrer; *10* rheostat; *11*, *12* electrode inlets; *13* nitrogen outlet; *14* nitrogen inlet; *15* nitrogen inlet tube

tight-fitting stopcock is made of Teflon. The tip is ground to fit the neck of the titration vessel so that the orifice is about 1 cm below the neck.

Magnetic Stirring Apparatus. The iron bar of approximately 1-cm length is sealed in glass.

Beckman pH meter, Model H-2; reference standard calomel electrode, Beckman No. 270, with asbestos fiber junction; Type E-2 glass electrode, Beckman Instruments, Inc.

Reagents

Sodium Methoxide 0.02 N. A 0.1 *N* sodium methoxide solution was prepared by weighing about 3.5 mg of metallic sodium (Mallinckrodt), wiping off the protective kerosene with filter paper, and dipping it in 25 ml of absolute methanol for about 15 seconds. The sodium is then added to 100 ml of absolute methanol and allowed to dissolve, whereupon another 65 ml of methanol is added. One liter of benzene is mixed with 112 ml of methanol and the mixture is used to dilute the sodium methoxide solution to make it about 0.02 normal. The solution should be kept in a borosilicate bottle under nitrogen.

Indicator Solutions. Thymol blue solution is prepared by dissolving 0.30 g of the compound in 100 ml absolute methanol. Azo-violet solution is prepared by treating 0.50 g of *p*-nitrobenzene azoresorcinol with 100 ml of benzene-methanol mixture (1 : 2) until the solution is saturated.

Procedure

Visual Titration. With a transfer pipet, introduce 5 ml solvent through the 1-cm side neck of the titrating vessel. Adjust the flow of nitrogen so that individual bubbles can be seen. Set the magnetic stirring apparatus so that agitation is rapid but spattering does not occur. Then add the indicator solution, two drops (0.03 ml) thymol blue or one drop (0.015 ml) azo-violet, and neutralize the acid impurities in the solvent by adding sodium methoxide standard solution to the appearance of the first permanent blue color, which is the basic color for both thymol blue and azo-violet. Add approximately 0.1 millival of test sample, accurately weighed in a charging tube, through the side neck and reweigh the charging tube. After dissolution, titrate to a definite blue. During the titration, bubble continuously nitrogen gas through the vessel, and keep closed the two side necks allocated for electrodes.

Potentiometric Titration. Place 15 ml of the solvent into the titrating vessel, adjust the flow of nitrogen and the stirring as previously described. For a concurrent visual and potentiometric titration, introduce the indicator immediately after the sample. Insert the electrodes in their appropriate locations, one facing the other, so that they are at least 2 mm below the surface of the liquid and are separated by a distance of less than 5 mm. Keep the electrodes in place with a rubber tube of about 3 mm bore that fits snugly into the 1-cm openings. With the potentiometer properly connected and set, begin the titration with large increments of standard solution and reduce the volume when approaching

the equivalence point. Continue until the equivalence point is well passed. For concurrent visual titration, read the volume when the color changes.

The standard solution is standardized visually with thymol blue against benzoic acid.

Stability of Standard Solution

In order to apply nonaqueous microtitration on a routine basis, it is desirable to have a standard solution, the titer of which does not vary significantly within a certain period of time.

The results shown in Table I for two batches of sodium methoxide solution indicate that the titer decreased by not more than 0.35% within two months at 20° to 28° C.

Table I. Stability of the Standard Sodium Methoxide Solution*

Batch	Time Lapse, Days	Benzoic Acid, mg	Solution, ml	Normality	Blank, ml	Average Normality	Change (Total) %
I	—	19.471	6.55	0.02434	0.05		
	—	15.536	5.26	0.02421	0.05	0.02425	
	—	9.753	3.30	0.02420	0.05		
	15	8.964	3.02	0.02431	0.05		
		12.789	4.33	0.02419	0.05	0.02425	none
	40	16.314	5.52	0.02420	0.05	0.02420	0.2
II	—	11.825	4.28	0.02264	0.05		
	—	14.680	5.30	0.02258	0.05	0.02265	
	—	16.656	6.00	0.02273	0.05		
	49	5.093	1.84	0.02273	0.05		
		8.607	3.13	0.02252	0.05	0.02260	0.2
		6.278	2.28	0.02255	0.05		
	60	3.815	1.45	0.02309	0.05		
		12.483	4.60	0.02222	0.05	0.02257	0.35
		15.820	5.78	0.02241	0.05		

* The sodium methoxide solution was titrated against benzoic acid in dimethylformamide using thymol blue as indicator.

Solvents for Microtitration

Dimethylformamide and pyridine contain acid impurities to the extent of about 0.002 millival per 5 ml of solvent. This acidity must be neutralized before the titration since otherwise the results might be up to 4% too high. The volume of 0.02 *N* sodium methoxide required for this blank averaged about 0.05 ml per 5 ml of solvent. On the other hand, 3-methyl-2-butanone contains a considerably larger amount of acid impurities than either dimethylformamide or pyridine. Whereas

Table II. Titration in Dimethylformamide Using Thymol Blue Indicator (a)

Compound	Sample mg	Found % Compound
Amobarbital	8.212	100.2
	16.464	100.0
Barbital	23.415	98.6
	12.039	98.3
Butabarbital	7.803	100.4
	14.993	100.1
Pentobarbital	24.053	99.1
	17.912	99.4
Phenobarbital	6.829	101.4
	7.227	99.8
Sulfacetamide	12.688	100.7
	17.878	100.9
Sulfadiazine	18.505	100.7
	18.498	100.4
	9.861	99.5 (b)
	7.741	100.7 (b)
Sulfamerazine	14.896	101.1
	28.330	100.5
Sulfamethazine	20.935	99.7
	21.988	99.8
Sulfathiazole	8.585	100.2
	7.562	100.0
Sulfanilamide	—	— (c)
Sulfaguanidine	—	— (c)
Thymol	—	— (c)
sym-Dimethylphenol	—	— (d)
p-Hydroxybenzaldehyde	19.538	99.7
	11.001	99.6
Tetrachlorohydroquinone	24.420	116.3 (e)
Resorcinol	14.1	— (d)
Acetoacetanilid	21.591	98.5
Diphenylpropanedione	9.920	100.5
Benzotriazole	15.918	100.3
	9.786	99.5
Benzimidazole	12.9	— (d)
Succinimide	—	— (d)
Phthalimide	8.893	98.6 (f)
Theophylline	14.752	100.4
	7.436	100.7

(a) The titrant was 0.02425 *N* $NaOCH_3$.
(b) 15 ml of solvent used; titrant was 0.02260 *N*.
(c) No visible reaction.
(d) No sharp endpoint.
(e) Color of compound interferes with color of indicator.
(f) Endpoint not sharp; long transient green.

the latter contain about 0.002 millival of acid impurities per 5 ml, 3-methyl-2-butanone contains from 0.075 to 0.09 millival depending upon the accuracy in the measurement of the volume of solvent. Like

Table III. Titration in Dimethylformamide Using Azo-Violet Indicator (a)

Compound	Sample mg	Found % Compound
Barbital	8.445	102.1
	12.145	101.9
Sulfacetamide	9.836	100.4
	14.411	100.2
Sulfanilamide	23.9	— (b)
Benzimidazole	9.454	100.9
	11.726	100.7
Succinimide	15.024	100.0
	9.873	100.5
Phthalimide	14.110	100.4
Acetoacetanilide	9.650	100.3
β-Naphthol	6.059	99.7
	18.516	99.8
Resorcinol	5.654	97.0 (c)
	7.514	99.6 (d)
Thymol	18.369	99.8
	9.890	99.4
Tetrachlorohydroquinone	13.501	116.0 (h)
sym-Dimethylphenol	7.727	101.7
p-Anisoylhydrazide	8.467	— (e)
Caproylhydrazide	5.317	— (f)
Phenylacetylhydrazide	3.590	— (f)
Benzhydrazide	4.328	100.1 (g)
	10.245	99.0 (g)

(a) The titrant was 0.02425 *N* $NaOCH_3$ for the first 9 compounds; 0.02260 *N* for the last 7 compounds.

(b) No sharp endpoint.

(c) Not too sharp endpoint.

(d) Benzene added to increase sharpness of endpoint.

(e) Color change after addition of few drops of titrant.

(f) Color change too slow for practical purposes.

(g) Very slow color change; computation assumes that one mole is two equivalents.

(h) Color of compound interferes with indicator.

other solvents, this ketone was titrated just before use to a blue endpoint in order to correct for the acidic impurities. It has been suggested that this solvent be passed through a column of activated alumina[2] to reduce the impurities.

Tables II and III list the results of the titrations in dimethylformamide with thymol blue and azo-violet indicators, respectively. Dimethylformamide exhibits sufficient basic properties to permit visual titration of weak organic acids with pK_a values up to 10 and potentiometric titrations with pK_a values up to 10.5 or 11. The visual endpoint was in most cases very sharp and unequivocable. In the instance of resorcinol, benzene was added, as recommended by *Pifer* et al.[3], to improve the sharpness of the endpoint. The potentiometric titrations gave fairly good curves for the substances tested in this solvent. The points of inflexion were sufficiently well defined to determine the equivalence points with accuracy.

Table IV. Titration in Pyridine Using Thymol Blue Indicator (a)

Compound	Sample mg	Found % Compound
Amobarbital	11.356	99.1
	22.083	98.4
Barbital	29.174	96.2
	14.859	98.3
Sulfacetamide	15.986	98.8
	12.099	98.8
Sulfadiazine	8.903	99.5
	21.614	99.7
β-Naphthol	3.784	98.8 (b)
Benzimidazole	11.7	— (c)
Resorcinol	12.3	— (c)
Sulfanilamide	12.9	— (c)
Sulfaguanidine	—	— (d)

(a) The titrant was 0.02425 *N* $NaOCH_3$.
(b) Recrystallized from 95% alcohol; titrant was 0.02260 *N*.
(c) No sharp endpoint.
(d) No visible reaction.

Tables IV and V list the results for the titrations in pyridine using thymol blue and azo-violet indicators, respectively. Pyridine demonstrates its usefulness for the titration of organic acids which are too weak to be titrated accurately in dimethylformamide. Sulfanilamide, for example, cannot be titrated accurately in dimethylformamide, but it gives a sharp endpoint in pyridine. On the other hand, the stronger acids, barbiturates and sulfonamides, seem to give premature endpoints with thymol blue indicator in pyridine and delayed endpoints with azo-violet. The color changes appear sharper in pyridine than in dimethylformamide, but the titration curves are less suitable. In pyridine the potential seemed to reach a maximum and then abruptly decreased.

Table V. Titration in Pyridine Using Azo-Violet Indicator (a)

Compound	Sample mg	Found % Compound
Sulfanilamide	21.887	101.1
	14.602	100.7
	15.896	100.1
Sulfacetamide	14.966	101.4
	12.389	101.7
Barbital	19.0	— (b)
Benzimidazole	8.9	— (b)
Resorcinol	19.3	— (b)
Thymol	11.067	— (c)
p-Anisoylhydrazide	8.467	— (c)

(a) The titrant was 0.02425 *N* $NaOCH_3$.
(b) No sharp endpoint.
(c) Color change after addition of few drops of titrant.

The titrations in ethylenediamine are listed in Table VI. It absorbs water vapor and carbon dioxide from the air much faster than either dimethylformamide or pyridine. The stronger acids tend to give a premature endpoint. Amobarbital and barbital titrated with thymol blue gave poor color transition.

The titrations in 3-methyl-2-butanone are listed in Table VII. The solvent appears suited for the visual titration of weak organic acids. Previous investigations by *Bruss* and *Wyld*[2] show it to be an effective medium for potentiometric titrations of acids of different strengths and to exhibit excellent differentiating powers for strong and weak acids. It is a poorer solvent than dimethylformamide as shown in the instance of sulfadiazine which, because of its insolubility, was not completely neutralized.

Table VI. Titration in Ethylenediamine Using Thymol Blue Indicator (a)

Compound	Sample mg	Found % Compound
Amobarbital	10.540	97.9 (b)
	19.712	102.2 (b)
Barbital	18.699	98.7
	23.693	98.4
Sulfaguanidine	—	— (c)

(a) Titrant was 0.02425 *N* $NaOCH_3$.
(b) Slow transient green; solvent treated with Amberlite IRA 400.
(c) No visible reaction.

The feasibility of titrating weak organic acids with an indicator in 3-methyl-2-butanone is established. Using thymol blue, the acids may have pK_a values up to about 9.

Table VII. Titration in 3-Methyl-2-Butanone Using Thymol Blue Indicator (a)

Compound	Sample mg	Found % Compound
Amobarbital	13.405	102.8
	23.218	98.8
Barbital	36.018	99.5
	20.823	99.8
Butabarbital	12.100	102.0
	15.764	99.4
Pentobarbital	25.447	101.1
	27.001	98.3
Phenobarbital	6.950	99.8
	14.126	99.7
Sulfacetamide	27.180	99.6
	26.927	99.6
Sulfadiazine	11.150	86.0 (b)
	15.975	76.8 (b)
Sulfamerazine	28.105	97.2
	39.842	96.4
Sulfamethazine	18.296	100.3
	21.242	100.1
Resorcinol	18.7	— (c)
Sulfanilamide	—	— (d)

(a) The titrant was 0.02425 *N* $NaOCH_3$.
(b) The sample did not dissolve completely.
(c) Long transient green; no sharp endpoint.
(d) No visible reaction.

Effect of Acid Strength

The various types of weakly acidic compounds which were investigated are listed in Tables II to VIII.

The acidic behavior of phenols depends upon their structure. Thus *p*-hydroxybenzaldehyde and tetrachlorohydroquinone behave as acids toward thymol blue (Table II), but thymol and *sym*-dimethylphenol barely affect azo-violet (Table III). Chloro, carbonyl, or hydroxyl groups on a phenolic compound would tend to increase the intrinsic acidity. Apparently the second hydroxyl group in resorcinol is not sufficiently acidic to increase substantially the acidity of the first hydroxyl group (Table II). On the other hand, substituents like the methyl or alkyl and the amino group tend to decrease the acidity of the phenolic

hydroxyl group. The steric effect of the substituent groups in the benzene ring would also determine the acidity of the compound. *Treadwell* and *Schwarzenbach*[4] give pK_a values of four phenols in absolute alcohol as follows: phenol 12.8, pyrocatechol 12.0, resorcinol 12.3, and hydroquinone 12.6. This clearly indicates that a second acidic group increases the acidity of the phenol most if it is in the ortho position, less in the meta position, and least in the para position.

Enols of the type —CO—CH_2—CO— show a relatively high acidity since they are easily titrable with thymol blue in dimethylformamide (Table II). As has been pointed out by *Fritz* and *Lisicki*[5,6] the electron-withdrawing nature of the two adjacent carbonyl groups enhances the acidic character of the hydrogen. The stronger the electron-attracting groups, the more acidic the proton will be.

Compounds containing an acidic —NH— group may also be titrated to a thymol blue or azo-violet endpoint depending upon the electron-withdrawing character of the adjacent groups in the molecule. The —CO—NH—CO—, ar—NH—N=N—, and the —CO—C—NH—CH=N— groups give good endpoints with thymol blue (Tables II and III) although the same —CO—NH—CO— group in succinimide and the R—NH—CO—NH— in benzimidazole do not. These two compounds, however, do give sharp endpoints with azo-violet. Apparently then, phthalimide which has a pK_a value of 9.90 seems to be more acidic than succinimide which has a pK_a value of 9.62. The reason for it must lie in the structure of the molecule as a whole and not just in the groups adjacent to the titrable radical. The resonating structures of the benzene ring in the phthalimide apparently tend to accentuate the relative acidity of the hydrogen atom. This force does not come into play in the succinimide molecule, therefore lessening the stability of the acidic molecule. Similarly, succinimide, a five membered ring compound, would behave as a stronger acid than oximide, a three membered ring compound, from the fact that a five membered ring is more stable than a four or three membered ring. Thus, benzotriazole is also titrable in dimethylformamide with thymol blue because it is a five membered ring compound further stabilized by the resonance of the benzene ring.

It has been reported by several investigators that sulfonamides are easily and accurately titrable to a thymol-blue endpoint in dimethylformamide, provided that R in the —SO_2—NH—R group is not basic. If R is hydrogen, the acidity is considerably decreased although titration in pyridine with azo-violet is possible. The use of colorimetric endpoints with these compounds (Table VIII) eliminates the need for potentiometric determinations, except as a verification of the indicator endpoint.

The —NH—CO—NH— groups of the barbiturates behave as strong monobasic acids in dimethylformamide, and the five compounds tested

Table VIII. Concurrent Visual and Potentiometric Titration (a)

Compound	Solvent	Indicator	Sample mg	Found % Compound		Eq. Potent. mv	Range mv
				Visual	Potent.		
Benzoic acid.....	DMF	T. B.	8.495	100.2	100.2	270 (l)	135
	Pyr	T. B.	7.681	100.1	100.1	245 (l)	50
Barbital	DMF	T. B.	5.910	100.0	100.0	210 (l)	30
	DMF	T. B.	8.613	101.5	101.5	380 (l)	65
Sulfanilamide	DMF	T. B.	9.531	(b)	106.8	330	20
	Pyr	A. V.	15.896	100.1	100.1	350 (l)	20
Sulfadiazine	DMF	T. B.	9.861	99.5	99.5	305 (l)	30
	DMF	T. B.	7.741	100.7	100.7	296 (l)	35
Thymol	DMF	A. V.	18.369	99.8	99.8	360 (l)	—
	DMF	A. V.	9.890	99.4	99.4	398 (l)	15
	Pyr	A. V.	11.067	(c)	99.6 (d)	305	—
β-Naphthol	DMF	A. V.	9.590	101.3	101.3	365 (l)	45
	Pyr	T. B.	3.784	98.8	—	295	—
Tetrachlorohydroquinone	DMF	A. V.	13.501	116.0 (e)	100.5 (f)	200; 297	100
sym-Dimethylphenol .	DMF	A. V.	7.727	101.7	101.7	418 (l)	30
p-Anisoylhydrazide ..	DMF	—	11.551	—	98.2	340	40
	Pyr	A. V.	8.467	(c)	(g)	291	2
Phenylacetylhydrazide	DMF	A. V.	3.590	(h)	101.0	409	10
Caproylhydrazide....	DMF	A. V.	5.317	(h)	(i)	425	—
Benzhydrazide	DMF	A. V.	4.328	100.1 (j)	100.1 (k)	370; 410 (l)	30
	DMF	A. V.	10.245	99.0 (j)	—		
Diphenylpropanedione	DMF	T. B.	9.920	100.5	100.5	405 (l)	45

(a) The titrant was 0.02260 *N* $NaOCH_3$.
(b) No visible reaction.
(c) Color change after addition of few drops of titrant.
(d) Highest reading before drop of potential.
(e) Color of compound interferes with indicator; value for one equivalent equal to one mole.
(f) Result for two equivalents equal to one mole.
(g) Inflection too small for accurate endpoint determination.
(h) Color change too slow for practical purposes.
(i) Inflection is indefinite, if present.
(j) Very slow color change; result for two equivalents equal to one mole.
(k) First maximum value of *E* as equivalence point; results for two equivalents equal to one mole.
(l) Color change at potentiometric endpoint.

exhibited about the same degree of acidity. The substituent groups on the end opposite to the titrable —CO— group determine the acidity of the molecule, but the effect is not strong. Absence of any substituent group would undoubtedly increase markedly the total acidity; consequently the smaller the attached group is, the stronger appears the acid (barbituric acid has a pK_a value of 3.98, barbital 7.43, and pentobarbital 8.11).

The hydrazides are shown to be very weak acids (Table VIII). As in the instance of the imides and the sulfonamides, the acidity of the compounds depends partially upon the acidic nature of the groups adjacent to the titrable —NH— group. Whereas sulfonamides contain —SO_2—NH—R groups, the hydrazides contain the —CO—NH—R group, in which the —SO_2— has been replaced by the more basic —CO—,

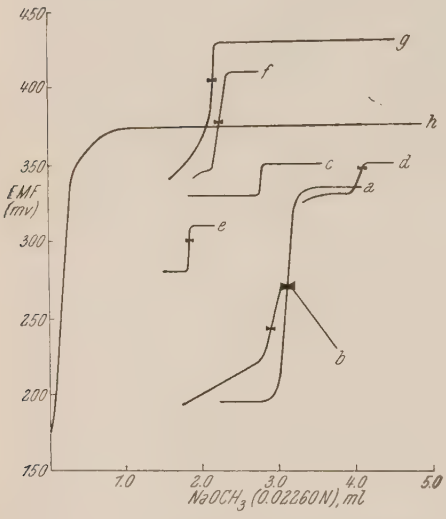


Fig. 2. Concurrent visual and potentiometric titration

▸◂ color change; *a* benzoic acid in dimethylformamide; *b* benzoic acid in pyridine; *c* sulfanilamide in dimethylformamide; *d* sulfanilamide in pyridine; *e* sulfadiazine in dimethylformamide; *f* barbital in dimethylformamide; *g* diphenylpropanedione in dimethylformamide; *h* solvent blank for dimethylformamide

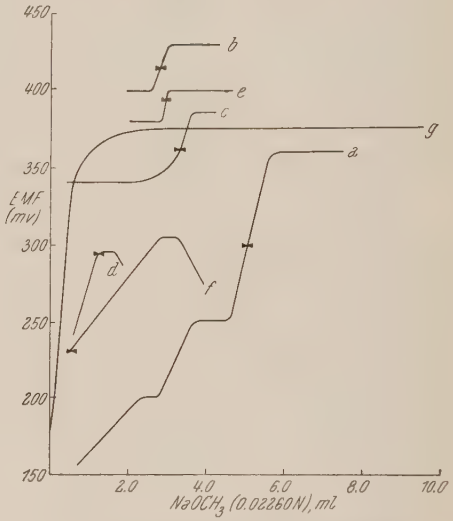


Fig. 3. Concurrent visual and potentiometric titration

▸◂ color change; *a* tetrachlorohydroquinone in dimethylformamide; *b* sym-dimethylphenol in dimethylformamide; *c* β-naphthol in dimethylformamide; *d* β-naphthol in pyridine; *e* thymol in dimethylformamide: *f* thymol in pyridine; *g* solvent blank for dimethylformamide

and R is the basic —NH_2— group which reduces even more the acidity of the —NH— hydrogen. The rest of the molecule ultimately determines the total acidity of the compound. The more acidic the adjacent group, the greater will be the acidity of the titrable —NH— group. The anisoyl group seems to be more acidic than the benzoyl group which in turn seems more acidic than the phenacetyl group; the caproyl group is even weaker. These compounds represent the borderline of titrability in dimethylformamide under the chosen operating conditions. In dimethylformamide, the potential range* obtained for these compounds is as follows: *p*-anisoyl 40 mv, benzhydrazide 30 mv, phenylacetyl 10 mv, and

* By potential range is meant the potential difference from beginning to end of titration.

caproyl undeterminable. Except for benzhydrazide, the visual method proved to be too slow for practical purposes. Also in contrast to the other hydrazides, benzhydrazide contains two titrable groups.

Potentiometric Microtitrations

Potentiometric titrations are listed in Table VIII and microtitration curves are shown in Figs. 2 to 4. Of interest is that neither the potential of the equivalence point nor the total range can be reproduced in nonaqueous solvents.

Organic acids of varying strengths were titrated by concurrent visual and potentiometric techniques for verification of the indicator endpoint with respect to the true endpoint. Benzoic acid, barbital and sulfadiazine titrated in dimethylformamide, showed the thymol blue endpoint in accord with the maximum dE/dV value. Similarly, thymol, β-naphthol, 1-hydroxy-3,5-dimethylbenzene, diphenylpropanedione, and benzhydrazide showed agreement between the azo-violet endpoint and the potentiometric endpoint. In pyridine, the color transition concurred with the true endpoint for sulfanilamide, but not for thymol, β-naphthol, nor p-anisoyl hydrazide. No agreement was obtained for the titration of sulfanilamide, phenylacetyl hydrazide, and caproyl hydrazide in dimethylformamide. In terms of dissociation constants, it may be stated that thymol blue endpoints correlate the potentiometric endpoints in the titration of compounds with pK_a values of about 9 and lower. Azo-violet was shown to be suitable in the titration of substances with pK_a values of 9 to about 10.5 and possibly even higher.

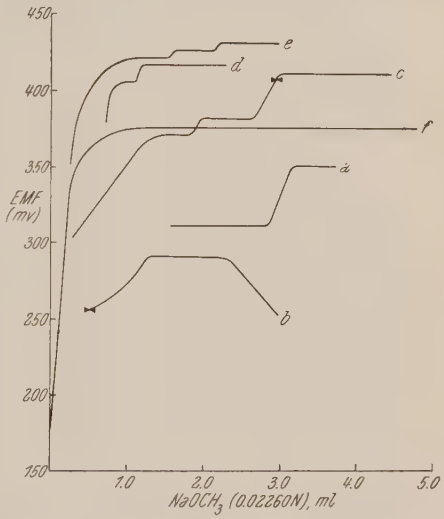


Fig. 4. Concurrent visual and potentiometric titration

►◄ color change; *a* p-anisoyl hydrazide in dimethylformamide; *b* p-anisoyl hydrazide in pyridine; *c* benzhydrazide in dimethylformamide; *d* phenylacetyl hydrazide in dimethylformamide; *e* caproyl hydrazide in dimethylformamide; *f* solvent blank for dimethylformamide

Summary

The applicability of nonaqueous titrimetry to the microdetermination of weak organic acids has been established.

Phenols have been found to be titrable in dimethylformamide. Those containing one or more chlorine, hydroxyl, or carbonyl groups can be

titrated to a thymol blue endpoint and those containing amino or alkyl groups to an azo-violet endpoint.

Sulfonamides, barbiturates, enols, imides, and some hydrazides have also been titrated in dimethylformamide. The scope extends to compounds with a pK_a of about 9 for visual titrations and 10.5 for potentiometric titrations in dimethylformamide.

Pyridine may be used as a solvent for the visual titration of weak acids with pK_a of up to about 10.5. Methyl-isobutanone may be used for the visual titration of acidic compounds with a pK_a of about 9 and lower by using thymol blue as the indicator.

The hydrazides give better results in potentiometric titrations; the visual endpoints are poorly defined for practical purposes.

Zusammenfassung

Die Maßanalyse in nichtwäßrigem Milieu wurde für die Mikrobestimmung schwacher organischer Säuren herangezogen.

Phenole lassen sich in Dimethylformamid titrieren. Enthalten sie ein oder mehr Chloratome bzw. Hydroxyl- oder Carbonylgruppen, so können sie gegen Thymolblau als Indikator titriert werden; Amino- oder Alkylgruppen tragende Phenole werden gegen Azoviolett titriert.

Sulfonamide, Barbiturate, Enole, Imide und einige Hydrazide werden gleichfalls in Dimethylformamid titriert: Verbindungen mit einem pK_S bis etwa 9 durch visuelle Endpunktbestimmung, bis 10,5 auf potentiometrischem Weg.

Pyridin eignet sich als Lösungsmittel für die visuelle Titration schwacher Säuren mit einem pK_S bis etwa 10,5, Methylisobutanon hingegen für saure Verbindungen mit einem pK_S von etwa 9 und weniger, wobei Thymolblau als Indikator dient.

Hydrazide werden besser potentiometrisch titriert; die visuelle Endpunktbestimmung eignet sich für praktische Zwecke nur wenig.

Résumé

La possibilité d'application de la titrimétrie non aqueuse au microdosage des acides organiques faibles a été établie par les auteurs. Ils ont trouvé que les phénols étaient susceptibles d'être titrés dans la diméthylformamide. Ceux qui contiennent un ou plus d'un groupement chlore, hydroxyle ou carbonyle peuvent être titrés en présence de bleu de thymol comme indicateur de point final et ceux qui contiennent des groupements amines ou des groupements alcoyles à l'aide de l'indicateur violet azoïque. Les sulfamides, les barbiturates, les énols, les imides et quelques hydrazides ont été également titrés dans la diméthylformamide. Le domaine de dosage s'étend à des composés dont le pK_a est voisin de 9 pour les titrages visuels et de 10,5 pour les titrages potentiométriques dans la diméthylformamide. Il est également possible d'utiliser la pyridine pour les titrages visuels d'acides faibles dont le pK_a est voisin de 10,5. On peut employer la méthylisobutanone pour des titrages visuels de composés acides dont le pK_a est inférieur à 9 ou voisin de cette valeur; on utilise alors le bleu de thymol comme indicateur.

Il est préférable d'utiliser les titrages potentiométriques dans le cas des hydrazides car les points finaux de titrages sont mal définis dans la pratique courante lorsqu'on les détermine visuellement.

Literature

[1] *N. D. Cheronis* and *T. S. Ma* in *Cheronis* "Micro and Semi Micro Methods". New York: Interscience Publishers. 1954. p. 513.

[2] *D. B. Bruss* and *G. E. A. Wyld*, Analyt. Chemistry **29**, 232 (1957).

[3] *C. W. Pifer*, *E. G. Wollish*, and *M. Schmall*, Analyt. Chemistry **25**, 310 (1953).

[4] *W. D. Treadwell* and *G. Schwarzenbach*, Helv. Chim. Acta **11**, 386 (1928).

[5] *J. S. Fritz* and *N. M. Lisicki*, Analyt. Chemistry **23**, 589 (1951).

[6] *J. S. Fritz*, Analyt. Chemistry **24**, 674 (1952).

Analytisches Laboratorium der Farbwerke Hoechst AG., vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt a. M.-Höchst

Neue Schnellmethode zur mikroanalytischen Bestimmung von Chlor, Brom und Fluor in organischen Substanzen

Von

F. Ehrenberger

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Juni 1958)

I. Allgemeines

Zur Bestimmung der Halogene wurden im Laufe der letzten Jahre verschiedene Methoden entwickelt. Im großen und ganzen war es das Ziel, die klassischen Verfahren, die zwar zuverlässig sind, in bezug auf Schnelligkeit aber den heutigen Anforderungen nicht mehr entsprechen, durch Methoden zu ersetzen, die die Halogene serienmäßig und in kürzerer Zeit zu bestimmen erlauben. Durch Anwendung sehr energisch wirkender Oxydations- oder Reduktionsmittel *(Wurzschmitt*[1], *Bürger*[2], *Schöniger*[3]*)* sowie durch Verbrennung der organischen Halogensubstanzen in der Knallgasflamme oder im Sauerstoffstrom bei sehr hohen Temperaturen (*Voigt*[4], *Lucas* und *Graßner*[5], *Wickbold*[6], *Ingram*[7], *Schöniger*[8]) gelang es, die Dauer des Aufschlusses bedeutend zu verkürzen. Trotzdem haben für die Mikro-Halogenbestimmung der Carius-Aufschluß[9] sowie die Perlenrohrverbrennung[9] nach *Pregl* ihren Platz in den analytischen Laboratorien noch nicht ganz verloren, da die neuen Verfahren nur teilweise im Mikromaßstab anwendbar sind, andere wieder eine zu geringe Anwendungsbreite besitzen.

Die vorliegenden Untersuchungen galten der Ausarbeitung einer mikroanalytischen Bestimmungsmethode für Chlor, Brom und Fluor, nach der eine schnelle und zuverlässige Ermittlung des Halogengehaltes in Substanzeinwaagen von 4 bis 8 mg möglich ist. Zum Aufschluß der organischen Substanzen wurde die Verbrennung in der Knallgasflamme gewählt. Die im Wasserstoffstrom vergaste Substanz wird dazu in einer kleinen Knallgasflamme verbrannt und das Halogen in der Vorlagelösung

von wenigen Millilitern direkt bestimmt. Mit der dazu entwickelten Apparatur* ist eine Serienverbrennung (bis zu 12 Verbrennungen/Stunde) ohne Abstellen der Knallgasflamme möglich.

II. Apparatives

Ein Quarzrohr mit einem Querschnitt von 10,5 mm und einer Gesamtlänge von 450 mm trägt an dem einen Ende einen Schliff NS 14,5 zum Anschließen der Schleusengabel (die von *W. Mann*[10] für die Sauerstoffbestimmung nach *Schütze* und *Unterzaucher* entwickelte Ausspülgabel hat sich in abgeänderter Form für diese Bestimmung als Schleuse bewährt) und ein seitliches Ansatzrohr zum Anschließen der Wasserstoffzufuhr (Abb. 1). Im zweiten Drittel trägt es eine kugelförmige Erweiterung, in die zwei Kapillaren bis auf 15 mm gegeneinander geführt sind. Das andere Rohrende ist um 90° nach unten abgebogen und mittels Schliff (NS 7,5) mit dem Quarzkühler verbunden. An den Kühler wird noch ein U-förmiges Absorptionsrohr angeschlossen, das am unteren Ende einen Abflußhahn trägt. Bei einigermaßen schonender Behandlung gelingt es, in einem Rohr bis zu 500 Verbrennungen durchzuführen.

III. Reagenzien

Technisch reiner Wasserstoff und Sauerstoff (99,3 bis 99,5%).
Natronlauge, 1-n und 0,1-n.
Schwefelsäure (1 : 1).
Wasserstoffperoxyd, 30%ig.
Silbernitrat, 0,02-n.
Natriumchlorid, 0,02-n.
Perchlorsäure, 1-n und 0,1-n.
Thoriumnitrat, 0,01-n.
Alizarinrot S, 0,05%ige wäßrige Lösung.
Chinablau, 0,01%ige wäßrige Lösung.
Pufferlösung p_H 3,3: 6,7 g Glycin, 11 g $NaClO_4$ und 11 ml 1-n $HClO_4$ mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

IV. Bestimmung von Chlor und Brom

a) Anstellen der Knallgasflamme

Die Gaswaschflaschen und Gaszuführungsschläuche für Wasserstoff und Sauerstoff werden vor dem Anschliessen an die Apparatur mit dem entsprechenden Gas kurz durchgespült. Das Verbrennungsrohr wird dann mit der Wasserstoffzuführung verbunden und das noch kalte

* Hersteller der kompletten Apparatur: Heraeus Quarzschmelze GmbH., Hanau/Main.

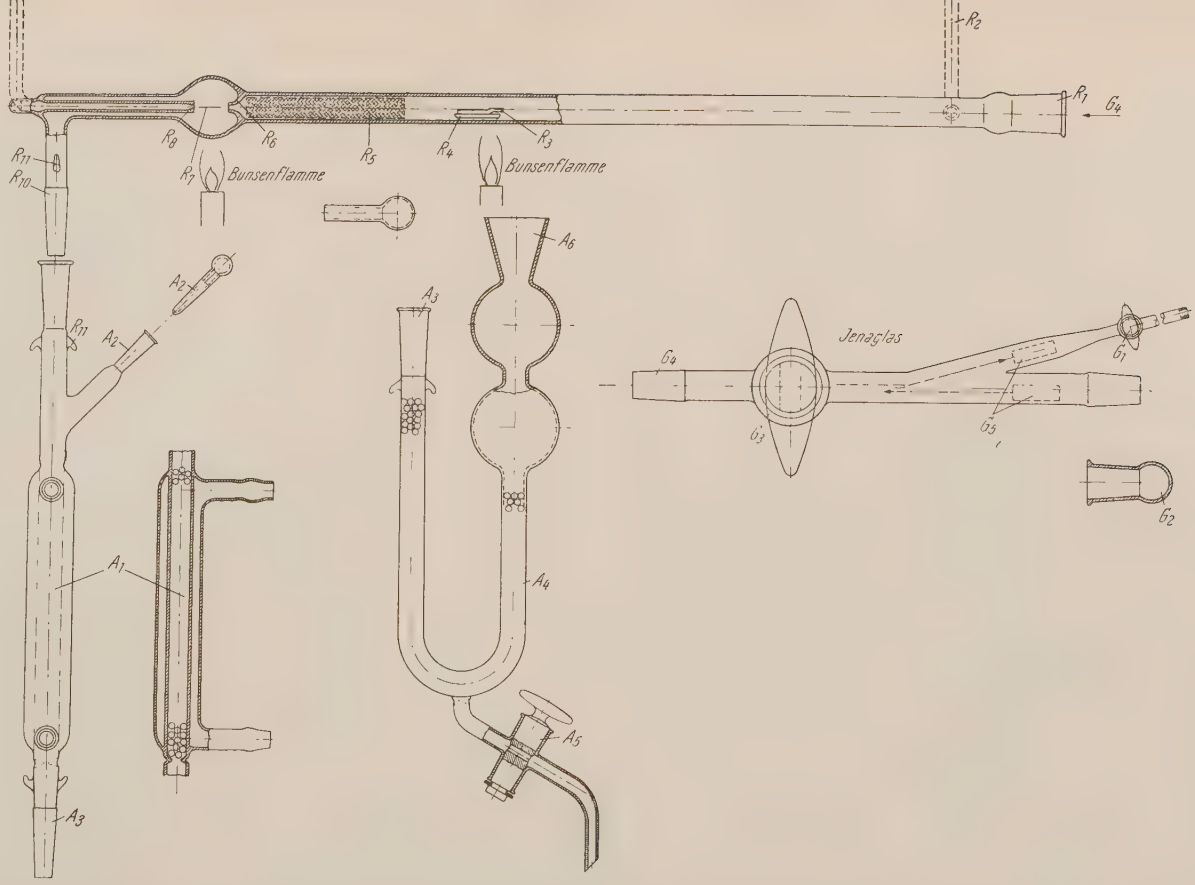


Abb. 1. *G — Schleusengabel:* G_1 Entlüftungshahn, G_2 abnehmbare Verschlußkappe, G_3 Schleusenhahn mit 10,5 mm Bohrung, G_4 Schliffkern NS 14,5, G_5 Nickelschiffchen (22/5/3,8 mm aus reinem Nickelblech 0,5 mm stark). *R = Verbrennungsrohr:* R_1 Schliffhülse NS 14,5 zum Anschließen der Schleusengabel (gedichtet mit Krönigschem Glaskitt), R_2 Wasserstoffzuführung, R_3 Substanzschiffchen, R_4 Nickelschiffchen, R_5 Platindrahtnetzrolle, R_6 Wasserstoffkapillare, R_7 Verbrennungskammer, R_8 Sauerstoffkapillare, R_9 Sauerstoffeintritt, R_{10} Schliff NS 7,5 zum Anschließen der Absorptionsvorlage, R_{11} Häkchen für Federsicherung, *A — Absorptionsvorlage:* A_1 Quarzkühler mit Quarzperlen gefüllt, A_2 Ausspülstutzen mit Schliff NS 5 und Stopfen, A_3 S. iff NS 10 zum Anschließen des U-Rohres und Federsicherung, A_4 U-Rohr mit Quarzperlen beschickt, A_5 Abflußhahn, A_6 Einfülltrichter

Rohr nach beiden Seiten hin mit Wasserstoff luftfrei gespült. Der Wasserstoff wird einer Stahlflasche über ein Reduzierventil entnommen, durchströmt eine mit 20%iger Natronlauge beschickte Waschflasche und tritt bei R_2 ins Verbrennungsrohr ein. Die Hähne G_3 und G_1 werden nun geschlossen und der Stutzen R_9 durch einen Gummischlauch mit der Sauerstoffzufuhr verbunden. Auch der Sauerstoff wird über ein Reduzierventil einer Stahlflasche entnommen, durchströmt eine mit 20%iger Natronlauge beschickte Waschflasche und tritt bei R_3 ins Verbrennungsrohr ein. Bei durchströmendem Wasserstoff und *noch geschlossener* Sauerstoffzufuhr wird die kugelförmige Erweiterung des Verbrennungsrohres mit einer Bunsenflamme angeheizt. Bei beginnender Rotglut des Rohres (nach etwa 2 Minuten) wird die Sauerstoffzufuhr langsam angestellt. Das Knallgas entzündet sich sofort unter leichtem Knall. Nun wird soviel Sauerstoff zugeführt, daß die Flamme zwischen den beiden Kapillaren züngelt. Ist die Sauerstoff- oder Wasserstoffzufuhr zu stark, wird die Knallgasflamme gegen eine der Kapillaren gedrückt, wobei diese weißglühend wird und bei längerem Erhitzen zuschmilzt. Durch weiteres Öffnen der Reduzierventile wird die Flamme so stark eingestellt, daß sie die Verbrennungskammer eben ausfüllt, den Quarz aber nicht zum Glühen bringt. Gasverbrauch zirka 600 ml O_2 und 1200 ml H_2/min.

Soll die Knallgasflamme abgestellt werden, so wird erst die Bunsenflamme unter der kugelförmigen Erweiterung abgedreht, durch abwechselndes Drosseln von Wasserstoff und Sauerstoff die Flamme kleingestellt, das Sauerstoffventil geschlossen, der Verbindungsschlauch von R_9 abgenommen und, nachdem sich das Verbrennungsrohr im H_2-Strom einige Minuten abgekühlt hat, die H_2-Zufuhr abgestellt.

b) Einwaage und Verbrennung der Substanz

Je nach Halogengehalt werden 4 bis 30 mg der Probe in ein Platin- oder Quarzschiffchen eingewogen. Die Substanz wird mit etwas Quarzwolle abgedeckt, um ein Herausfallen bei etwaigem Umkippen des Schiffchens während der Einschleusung zu verhindern. Das Substanzschiffchen wird in ein Nickelschiffchen gestellt und mittels Pinzette in die Schleusengabel G eingeführt (die Hähne G_1 und G_3 sind dabei geschlossen). Hierauf wird die Verschlußkappe G_2 aufgesetzt (wichtig, da sonst die Flamme zurückschlägt), der Schleusenhahn G_3 geöffnet und das beschickte Nickelschiffchen mit einem starken Magneten bis zum Platinkontakt ins Rohr gezogen. Der Schleusenhahn G_3 wird nun geschlossen und bereits ein zweites Schiffchen mit Substanz in der Schleusengabel bereitgestellt.

Um auch Flüssigkeiten serienweise einwägen und verbrennen zu können, werden diese in einem Glasröhrchen (Abb. 2) (1 bis 1,5 mm

Durchmesser) aus schwer schmelzbarem Glas, dessen Ende zu einer feinen Kapillare ausgezogen wurde, durch Vakuum oder unter Kohlensäureschneekühlung eingesaugt, mit dem Saum einer Bunsenflamme die Kapillarenspitze zugeschmolzen und nach Temperaturausgleich das Röhrchen zurückgewogen. Es wird mit Hilfe eines Quarzröhrchens (4 mm Durchmesser) mit eingeschmolzenem Nickelkern (Abb. 2) magnetisch ins Verbrennungsrohr geführt. Die Kapillare wird mit einem kräftigen Ruck gegen einen kleinen Quarzblock gestoßen, wodurch die Spitze abbricht und die Flüssigkeit verdampft werden kann. Die Kapillare bricht leicht, wenn das zugeschmolzene Ende nur wenig über das Quarzröhrchen hinausragt.

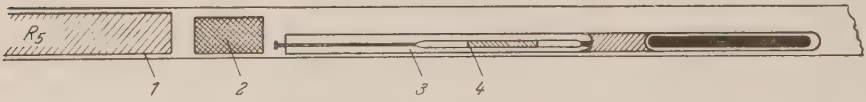


Abb. 2. R_5 Platindrahtnetzrolle, *1* Verbrennungsrohr, *2* Quarzblock, *3* Quarzröhrchen mit eingeschmolzenem Nickelkern zum Transport von Kapillaren, *4* Glaskapillare

Kunststoffpulver, deren Oberflächen sich leicht elektrisch aufladen, werden zweckmäßig in kleinen Filterpapierchen eingewogen und mit Hilfe des Nickelschiffchens ins Rohr geschleust.

Die Absorptionsvorlage wird durch A_6 mit 2 ml 1-n NaOH für die Chlorbestimmung und mit 1 ml n NaOH + 0,5 ml 35%ige Natriumhydrogensulfitlösung für die Brombestimmung beschickt; dann wird mit einem starken Bunsenbrenner die Substanz verdampft.

Die Gasströme können auch umgekehrt und die Substanz im Sauerstoffstrom verdampft werden, es ist jedoch vorteilhaft, die Substanz im H_2-Strom zu verdampfen, da sie dann in jedem Fall ruhig reagiert und sich vor Eintritt in die Knallgasflamme bereits größtenteils zersetzt. Kohle, die sich dabei abscheidet, stört die weiteren Analysen nicht, sie kann von Zeit zu Zeit mit Sauerstoff weggeglüht werden.

Die Platindrahtnetzrolle (für die Verbrennung chlorhaltiger Substanzen genügt auch ein Quarzwollepfropf) im Rohr bewirkt eine gute Durchmischung der Substanzdämpfe mit Wasserstoff, mit dem sie in die Knallgasflamme geführt werden und dort verbrennen. Mit dem Bunsenbrenner wird das Rohr bis zur kugelförmigen Erweiterung schnell durchgeglüht, der Brenner abgestellt und der Abflußhahn A_5 geöffnet.

c) Titration

Nach Abfluß der Vorlagelösung wird der Schliffstopfen A_2 abgenommen und die Absorptionsvorlage abwechselnd von beiden Seiten mit dest. Wasser gut durchgespült. Die in einem 50-ml-Bechergläschen gesammelte Absorptionslösung wird nach Zugabe von 10 Tropfen H_2O_2

(30%ig) (zur Oxydation etwa vorhandenen Natriumsulfids) mit H_2SO_4 (1 : 1) schwach angesäuert, gekühlt und das Chlorion unter magnetischer Rührung mit 0,02-n $AgNO_3$-Lösung potentiometrisch bestimmt.

Für die Brombestimmung wird die Vorlage mit einer wäßrigen Lösung, die im Liter 70 ml 1-n NaOH + 30 ml 35%ige Natriumhydrogensulfitlösung enthält, ausgespült. Die Vorlagelösung wird etwa 30 Minuten auf eine Heizplatte gestellt, anschließend gekühlt, 5 bis 6 Tropfen H_2O_2 (30%ig) zugegeben, mit H_2SO_4 (1 : 1) schwach angesäuert und nach Zugabe von 2,00 ml 0,02-n NaCl-Lösung potentiometrisch titriert. Erfahrungsgemäß wird der Potentialsprung durch Chloridzugabe besser ausgeprägt. Die 2,00 ml 0,02-n NaCl-Lösung werden dann vom Gesamt-Titrationsvolumen abgezogen. In einem Lösungsvolumen von zirka 30 ml beträgt der Potentialsprung für Chlorid zirka 40 bis 50 mV und für Bromid 80 bis 100 mV/0,1 ml 0,02-n $AgNO_3$-Lösung.

Nach dem Ausspülen der Absorptionsvorlage kann ohne Abstellen der Knallgasflamme sofort mit der Verbrennung der nächsten Probe begonnen werden. Dazu wird der Abflußhahn A_5 geschlossen, durch A_6 die Vorlage mit 2 ml 1-n NaOH beschickt und der Schliffstopfen A_2 aufgesetzt. Nach Aufsetzen der Verschlußkappe G_2 (Abb. 1) und Öffnen des Schleusenhahnes G_3 wird das im Rohr befindliche Schiffchen magnetisch in einen Schenkel der Schleusengabel gezogen und das im anderen Schenkel bereitstehende Substanzschiffchen auf dieselbe Weise eingeführt und, wie oben beschrieben, die Verbrennung ausgeführt.

V. Die Bestimmung von Fluor

Die beschriebene Verbrennungsmethode eignet sich auch zum Aufschluß fluorhaltiger Verbindungen. Die Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Fluors in organischen Substanzen liegen in erster Linie im Aufschluß. Die Zerstörung der C—F-Bindung erfordert sehr viel Energie. Die hohe Temperatur der Knallgasflamme[11] gewährleistet einen quantitativen Aufschluß selbst der stabilsten organischen Fluorverbindungen. Da nach dieser Verbrennung fremdsalzfreie Fluoridlösungen vorliegen und das Volumen der Aufschlußlösung konstant auf zirka 30 ml gehalten werden kann, sind die Voraussetzungen für die Anwendung der Titration mit Thoriumnitrat gegeben. Große Neutralsalzmengen sowie reduzierende und oxydierende Bestandteile beeinträchtigen durch Vergrößerung des Indikatorfehlers die Titration. Das ist vermutlich der Grund, warum die zahlreichen mikroanalytischen Fluorbestimmungsmethoden, nach denen die organischen Fluorsubstanzen mit Kalium, Natrium oder Natriumperoxyd usw. aufgeschlossen und anschließend mit Thoriumnitrat titriert werden, zu große Fehler aufweisen.

Für die Fluorbestimmung werden 2 bis 5 mg Substanz in ein Platinschiffchen eingewogen (Flüssigkeiten in Glaskapillaren, s. oben), mit

etwas Quarzwolle abgedeckt, mittels eines Nickelschiffchens magnetisch ins Rohr geführt und, wie schon beschrieben, verbrannt. Zur Absorption des bei der Verbrennung entstehenden Fluorwasserstoffes werden 2 ml 0,1-n Natronlauge vorgelegt. Für schwefelhaltige Substanzen hat sich die Vorlage von 2 ml 0,1-n $HClO_4$ als vorteilhaft erwiesen, um die Absorption von H_2S und SO_2 zu verhindern, die die Titration mit Thoriumnitrat stören. In diesem Fall wird die schwach saure Vorlagelösung auf eine Heizplatte gestellt, bis kein H_2S mehr zu riechen ist, und dann erst die Titration mit Thoriumnitrat ausgeführt. Der bei der Verbrennung entstehende Fluorwasserstoff wird auch in schwach sauren Lösungen quantitativ absorbiert. Bei der Verbrennung von Substanzen mit hohem Schwefelgehalt tritt in der Vorlagelösung manchmal elementarer Schwefel auf; sie erscheint dann milchig trübe. Diese Spuren von elementarem Schwefel beeinträchtigen die Titration mit Thoriumnitrat nicht. Für die Analyse hochfluorierter Verbindungen und von Kunststoffen, die meist nicht ganz homogen sind, ist es günstiger, 10 bis 20 mg einzuwägen und dann aliquote Teile der Vorlagelösung zu titrieren.

Für die Titration[12–15] wird die Vorlagelösung in ein 50-ml-Meßkölbchen gespült und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Ein aliquoter Teil wird in einen 50-ml-Erlenmeyer-Kolben pipettiert, 1 ml Alizarinrot S-Lösung zugesetzt, mit 0,1-n NaOH oder 0,1-n $HClO_4$ (je nach p_H) *genau neutralisiert* (Umschlag von Rot auf Gelb), mit 2 ml Glycin-Perchloratpuffer auf p_H 3,3 eingestellt und nach Zusatz von 0,4 ml Chinablau unter magnetischer Rührung bei konstanter Lichtquelle (Kunstlicht) bis zum deutlichen Umschlag von hellgrün auf violett mit 0,01-n Thoriumnitratlösung titriert. Vom Verbrauch an Thoriumnitratlösung werden jeweils 0,12 ml als Blindwert abgezogen, was dem Mehrverbrauch, der durch den Indikator bedingt ist, entspricht.

Da die Fluoridtitration mit Thoriumnitrat nicht ganz stöchiometrisch verläuft, muß eine Kurve aufgestellt werden, aus der der Faktor für das jeweilige Volumen ermittelt werden kann. Die Titerstellung[12,13] des Thoriumnitrats erfolgte mit reinstem Natriumfluorid und wurde genau in derselben Weise ausgeführt wie oben bei der Titration schon beschrieben.

Die am günstigsten zu bestimmende Fluoridmenge liegt zwischen 0,4 und 1,2 mg in einem Lösungsvolumen von 30 ml. Zur Erzielung richtiger Fluoranalysen ist eine genaue p_H-Einstellung sowie das Konstanthalten des Neutralsalzgehaltes besonders wesentlich.

Diese Aufschlußmethode für fluorhaltige organische Substanzen zeigte sich den bisher bekannten Mikromethoden an Schnelligkeit überlegen. Da nach ihr zur weiteren Bestimmung reine Fluoridlösungen vorliegen, konnte auch eine größere Genauigkeit der Fluorwerte erzielt werden.

VI. Störungen

Die Methode wird in erster Linie durch Alkali- und Erdalkalimetalle gestört, die bei der Verbrennung Halogen zurückhalten. Da Phosphat die Titration mit Thoriumnitrat stört, muß es vorher mit Zinkcarbonat[16] entfernt werden.

VII. Beleganalysen

Nach dieser Methode konnten auch in sehr flüchtigen Verbindungen, in hochkondensierten Ringsubstanzen und in thermisch sehr stabilen Kunststoffen genaue Halogenanalysen ausgeführt werden.

Chlorbestimmung

Substanz	mg	n	% Cl ber.	% Cl gef. (mittel)	d	s
Tetrachlorkohlenstoff	3—20	10	92,19	92,35	+ 0,16	0,24
Pentachlorphenol	7—8	2	66,58	66.43	— 0,15	
Chloranil	7—9	2	57,69	57,67	— 0,02	
o-Chlorbenzoesäure	6,512	1	22,65	22,87	+ 0,22	
Trichloräthylen	5—7	2	80,96	80,85	— 0,11	
3,4-Dichlorphenyltrifluorthio-anisol	9—12	2	28,72	28,65	— 0,07	

Brombestimmung

Substanz	mg	n	% Br ber.	% Br gef. (mittel)	d	s
Bromoform	5—20	10	94,85	94,90	+ 0,05	0,37
Brombenzol	4—20	4	50,90	50,93	+ 0,03	
Bromcampher	9—13	2	34,58	34,50	— 0,08	
Bromthymolblau	6—7	2	25,60	25,65	+ 0,05	

Fluorbestimmung

Substanz	mg	n	% F ber.	% F gef. (mittel)	d	s
Polychlortrifluoräthylen (Hostaflon)	3—12*	10	48,95	48,90	— 0,05	0,18
Polytetrafluoräthylen (Teflon)	5—10*	2	76,0	75,60	— 0,40	
3-Nitro-4-trifluormethyl-benzoesäure	4—5	2	24,20	24,38	+ 0,18	

* Bei jeder Analyse wurde nur ein aliquoter Teil der Vorlagelösung titriert.

n = Anzahl der Verbrennungen, d = Abweichung des mittleren vom theoretischen Halogengehalt, s = Standardabweichung[17].

(Fortsetzung der Tabelle)

Substanz	mg	n	% F ber.	% F gef. (mittel)	d	s
3-Trifluormethyl-dimethyl-benzamid	4—5	2	26,26	26,60	+ 0,34	
Dinitro-fluor-diphenylamin	6—12	2	6,85	6,52	— 0,33	
1,5-Di-(fluorbenzoyl-)naphthalin	5—8	2	10,21	10,50	+ 0,29	
Fluorbenzol	5—6	2	19,77	19,70	— 0,07	
$C_{44}H_{25}O_6N_2F_6$	3—4	2	14,40	14,32	— 0,08	
$CH_3 \cdot SO_2 \cdot F$	3—4	2	19,38	19,72	+ 0,34	
$CF_3 \cdot S \cdot CH_2Cl$	3,765	1	37,87	38,35	+ 0,48	
3,4-Dichlorphenyltrifluorthio-anisol	3,417	1	23,08	23,52	+ 0,44	

Herrn *W. Mann* sei an dieser Stelle für seine Mithilfe bei der Ausarbeitung der Methode gedankt.

Zusammenfassung

Es wurde eine Schnellmethode zur mikroanalytischen Bestimmung von Chlor, Brom und Fluor in organischen Substanzen ausgearbeitet. Die organische Substanz wird im Wasserstoffstrom vergast und in einer kleinen Knallgasflamme verbrannt. Die Verbrennungsprodukte werden mit dem in der Knallgasflamme entstehenden Wasserdampf in eine Vorlage geführt und in Lauge absorbiert. Die hohe Temperatur der Knallgasflamme gewährleistet einen schnellen und zuverlässigen Aufschluß. Diese Anordnung gestattet etwa 12 Verbrennungen/Stunde. Da das Volumen der Vorlagelösung auf ungefähr 30 ml gehalten werden kann und der Neutralsalzgehalt gering ist, sind die potentiometrische Titration von Chlor und Brom mit 0,02-n $AgNO_3$- sowie die Titration des Fluors mit 0,01-n Thoriumnitratlösung gut durchführbar.

Summary

A method was worked out for the rapid micro determination of chlorine, bromine, and fluorine in organic materials. The organic substance is gasified in a stream of hydrogen and burned in a small fulminating gas flame. The combustion products, along with the water resulting from the fulminating gas flame, are rinsed into a receiver and absorbed in caustic alkali. The high temperature of the fulminating gas flame insures a rapid and reliable decomposition. The apparatus permits about 12 combustions per hour. Since the volume of the solution in the receiver can be held to around 30 ml, and since the neutral salt content is small, it is easily possible to make a potentiometric titration of chlorine and bromine with 0.02 N $AgNO_3$, and also the titration of the fluorine with 0.01 N thorium nitrate solution.

Résumé

Mise au point d'une méthode rapide de dosage microanalytique du chlore, du brome et du fluor dans les substances organiques. La substance organique est gazéifiée dans un courant d'hydrogène et brûlée dans une petite flamme oxhydrique. Les produits de combustion et la vapeur d'eau formée dans la flamme oxhydrique, sont lavés dans une allonge et absorbés dans une lessive alcaline. La température élevée de la flamme oxhydrique assure une minéralisation rapide et sûre. Ce dispositif permet d'effectuer environ 12 combustions à l'heure. Le volume de la solution obtenue dans l'allonge pouvant être maintenu à environ 30 ml, et la teneur en sel neutre étant faible, il en résulte qu'il est possible d'effectuer le titrage potentiométrique du chlore et du brome avec du nitrate d'argent 0,02 N et celui du fluor avec une solution de nitrate de thorium 0,01 N.

Literatur

[1] *B. Wurzschmitt*, Mikrochem. **36/37**, 769 (1951).
[2] *K. Bürger*, Chem. Fabrik **13**, 218 (1940); Angew. Chem. **54**, 497 (1941); **55**, 245 (1942); **57**, 25 (1944).
[3] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 74.
[4] *J. Voigt*, Z. angew. Chem. **35**, 654 (1922).
[5] *R. Lucas* und *Fr. Graßner*, Mikrochem. **6**, 116 (1928).
[6] *R. Wickbold*, Angew. Chem. **64**, 133 (1952).
[7] *G. Ingram*, Mikrochem. **36/37**, 690 (1951).
[8] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123.
[9] *H. Roth*, Pregl-Roth, Quantitative organische Mikroanalyse, 7. Aufl. Wien: Springer-Verlag. 1958. S. 138.
[10] *F. Ehrenberger, S. Gorbach* und *W. Mann*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 778.
[11] *R. Wickbold*, Angew. Chem. **66**, 173 (1954).
[12] *R. Belcher, E. F. Caldas, S. J. Clark* und *A. M. Macdonald*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 283.
[13] *H. Ballczo* und *O. Kaufmann*, Mikrochem. **38**, 237 (1951).
[14] *H. Ballczo, G. Doppler* und *A. Lanik*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 809.
[15] *G. Kainz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 843.
[16] *R. Belcher*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 899.
[17] vgl. *H. Kaiser* und *H. Specker*, Z. analyt. Chem. **149**, 46 (1956).

Aus dem Forschungsinstitut für die nachrichtentechnische Industrie, Tungsram, Budapest

Die turbidimetrische Bestimmung von Phosphorspuren in Wolfram und in anderen Metallen

Von

A. J. Hegedüs und **M. Dvorszky**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Juni 1958)

Vor kurzem haben wir in Form eines kritischen Beitrages über die bekannte turbidimetrische Bestimmung des P als 3-Strychninsalz der 1-Phosphor-12-Molybdänheteropolysäure eingehender berichtet[1]. Nachfolgend möchten wir nun die Anwendung dieses zuverlässigen und spezifischen Verfahrens zur Phosphorspurenbestimmung in W bzw. WO_3 und in verschiedenen anderen Metallen behandeln.

Die Bestimmung von Phosphorspuren in Wolfram

Die Grenze, über der sich WO_3-Säure, z. B. aus einer 0,8- bis 1,2-n HNO_3 enthaltenden Lösung mit merklicher Trübungsbildung ausscheidet, liegt bei 10^{-4} Mol WO_3/l. Durch die Gegenwart von MoO_3 wird diese Grenze infolge Bildung von Mo-W-Heteropolysäuren nicht wesentlich zu höheren Konzentrationen verschoben, weshalb die unmittelbare Bestimmung von P in W mittels Strychninmolybdänsäure nach der üblichen Methodik unmöglich ist. Einen einfachen Ausweg bietet die Fällung aus ammonalkalischer Lösung als Ammoniummagnesiumphosphat, wozu allerdings, da es sich um die Bestimmung von Spuren handelt, ein Kollektor angewendet werden muß. Als solcher dürfte wohl am zweckmäßigsten das isomorphe Ammoniummagnesiumarsenat in Rechnung kommen, wobei aber eine nachherige Trennung des As vom P nötig ist, weil As in Mengen, wie sie für die Mittfällung von Ammoniummagnesiumphosphat nötig sind, nach Abb. 1 merklich stört. Aus dieser Abbildung ersieht man außerdem, daß die Störung des As bei niedrigeren Säurekonzentrationen viel größer ist. Wahrscheinlich handelt es sich,

gerade so wie beim 3-Strychninsalz der 1-Stickstoff-12-Molybdänheteropolysäure und dem 3-Strychninsalz der 1-Phosphor-12-Molybdänheteropolysäure um die Stabilitätsmaxima bei 0,2- bzw. 1,6-n HNO_3-Überschuß[1], auch im Falle des 3-Strychninsalzes der 1-Arsen-12-Molybdänheteropolysäure um ein Stabilitätsmaximum, das unterhalb 1,6-n HNO_3, sicherlich bei einem anderen Säureüberschußwert liegt. Was weiters die Trennung des As vom P betrifft, führt die Verflüchtigung des As als $AsCl_3$ + $AsBr_3$

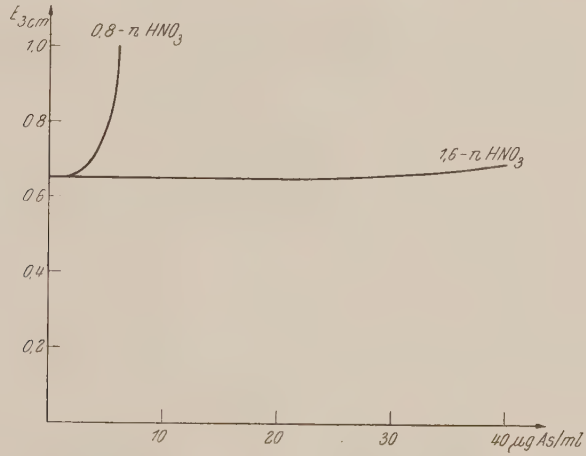


Abb. 1. Der Einfluß des fünfwertigen Arsens auf die turbidimetrische Bestimmung von P mittels Strychninmolybdänsäure. Gemessen in Gegenwart von 0,31 µg P/ml bei 530 nm gegenüber Wasser. Zusammensetzung der Suspension: 0,02 Mol MoO_3/1; 0,017 Mol $NaNO_3$/1; 0,0004 Mol Strychninnitrat/1 und 0,8 bzw. 1,6-n HNO_3-Überschuß

laut Literaturangaben[2,3] einwandfrei zum Ziel, wenn man gleichzeitig dafür sorgt, daß das As bei der Fällung als Ammoniummagnesiumarsenat in fünfwertiger, bei der Verflüchtigung jedoch ständig in dreiwertiger Form vorhanden ist. H_2O_2 als Oxydationsmittel und HCOOH als Reduktionsmittel eignen sich ausgezeichnet zu diesem Zweck, weil sie den gestellten Erfordernissen sehr gut Genüge leisten und außerdem keinen störenden Rückstand hinterlassen.

Reagenzien

1. *Destilliertes Wasser* von $\geqq 2 \cdot 10^5$ Ohm · cm spez. Widerstand.
2. *$MgCl_2$-Lösung.* 10 g $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$ p. a. und 5 g NH_4Cl p. a. pro 100 ml. Es kann natürlich auch eine entsprechende Menge MgO p. a. oder $MgCO_3$ p. a. und HCl p. a. verwendet werden.
3. *NH_4OH, 10%ig.* Aus konz. NH_4OH p. a. frisch destilliert und in einer innen paraffinierten Flasche aufbewahrt.
4. *Waschflüssigkeit,* NH_4OH, 1%ig, aus 10%igem NH_4OH zubereitet.
5. *NH_4Cl* p. a.
6. *H_2O_2,* 30%ig p. a.

7. *Na_3AsO_4-Lösung*, 3 mg As/ml. 1,9806 g As_2O_3 p. a. werden mit etwa 100 ml Wasser übergossen und in Anwesenheit von Phenolphthalein mit NaOH bis zur Auflösung bzw. schwachen Rosafärbung titriert. Danach werden 10 ml 30%iges H_2O_2 zugefügt und zwecks Zersetzung des H_2O_2-Überschusses gekocht. Die abgekühlte Lösung wird schließlich in einen 250-ml-Meßkolben gebracht und aufgefüllt.

8. *HCl*, 20%ig p. a.

9. *HBr 1 : 1*, 24%ig p. a.

10. *HCOOH*, 80%ig p. a.

11. *MoO_3*, Gesamtverunreinigung $\leqq 0{,}02\%$. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ wird durch 16stündiges Glühen bei 600° C zu MoO_3 zersetzt, in überschüssigem NH_4OH gelöst, die Lösung filtriert, in Gegenwart von Kongorot, das heißt bis $p_H \sim 5$ mittels HCl neutralisiert und die ausgeschiedene Mo-Säure durch Zentrifugieren abgetrennt. Aus der erhaltenen Säure wird dann mit sehr geringem NH_4OH-Überschuß eine heißgesättigte Ammoniummolybdatlösung zubereitet und aus dieser das Ammoniummolybdat unter Luftdurchblasen durch Abkühlen auskristallisiert. Nach nochmaliger Umkristallisation aus einer heißgesättigten wäßrigen Lösung wird das Präparat schließlich bei Zimmertemperatur getrocknet und (im Falle von etwa 500 g) 16 Stunden lang bei 600° C geglüht.

12. *Na_2CO_3* p. a.

13. *Konz. HNO_3* p. a. und 8-n HNO_3.

14. *Strychninnitratlösung, 2%ig*, aus Strychninnitrat nach Pharmacopoea Hungarica V verfertigt.

15. *Strychninmolybdänsäure*, 0,2 Mol MoO_3/l, 0,173 Mol $NaNO_3$/l, 0,004 Mol Strychninnitrat/l und 4-n HNO_3. 7,2000 g MoO_3 und 2,2631 g Na_2CO_3 werden auf der analytischen Waage in ein 250-ml-Becherglas hoher Form eingewogen, mit einem Uhrglas bedeckt und durch die Öffnung bei der Ausgußstelle (Entwicklung von CO_2!) aus einer Pipette mit 80 ml Wasser versetzt. Nun wird so lange erwärmt, bis das MoO_3 gänzlich in Lösung geht. Anschließend wird die abgekühlte Lösung in einen 250-ml-Meßkolben gebracht, mit wenig Wasser nachgewaschen, dann unter Umschwenken mit 130,3 ml 8-n HNO_3 und 20 ml 2%iger Strychninnitratlösung vermischt und auf 250 ml aufgefüllt. Nach eintägigem Stehen wird das fertige Reagens zur Aufbewahrung durch ein trockenes Papierfilter in eine braune Glasflasche filtriert.

Durchführung der Analyse

1 g WO_3 wird in 10 ml Wasser mit Hilfe von 0,6 g Na_2CO_3 unter Erwärmen aufgelöst, nach Abkühlen in Gegenwart von Phenolphthalein mit HCl neutralisiert und dann nacheinander mit 10 ml 10%igem NH_4OH, 2 g NH_4Cl, 10 ml 3 mg As/ml enthaltender Na_3AsO_4-Lösung und aus einer Bürette tropfenweise unter ständigem Rühren mit 10 ml $MgCl_2$-Lösung versetzt und schließlich mit Wasser auf 50 ml Gesamtvolumen ergänzt. Man kann, falls nötig, auch mehr WO_3 einwägen und dann entsprechend mehr Na_2CO_3, Wasser bzw. NH_4OH benützen. Hat man ein WO_3-Hydrat zu analysieren, dann löst man in 10%igem NH_4OH, während im Falle von metallischem W entweder zuerst zu WO_3 oxydiert oder unmittelbar in 10%igem H_2O_2 gelöst werden muß. Um die Kristallisation des Ammo-

niummagnesiumarsenates zu vervollständigen, soll die die Fällung enthaltende Lösung einige Stunden lang, vorteilhaft für eine Nacht, beiseite gestellt werden. Die den Niederschlag enthaltende Lösung wird mit Hilfe eines mäßigen Vakuums durch ein Jenaer G 4-Filter gesaugt, der zurückgebliebene Niederschlag mehrmals mit insgesamt etwa 50 ml Waschflüssigkeit ausgewaschen und anschließend, indem man das zur Fällung benutzte Becherglas als Auffanggefäß verwendet, in 10 ml 20%iger HCl gelöst. Dabei gießt man die Säure auf den abgenutschten Rückstand, läßt ein wenig stehen und saugt dann langsam ab. Nach Unterbrechung des Vakuums gibt man erneut 5 ml 20%ige HCl in den Filtertiegel, womit man gleichzeitig auch den bei der Fällung benutzten Glasstab abwäscht, saugt diesen Säurezusatz ebenfalls langsam ab und wäscht das Filter in ähnlicher Weise noch einmal mit 5 ml 10%iger HCl durch. Nun wird die Lösung mit 5 ml 80%iger HCOOH und 5 ml 24%iger HBr versetzt und unter einer Infrarotlampe eingedampft. Sicherheitshalber löst man den Trockenrückstand wiederholt in 10 ml Säuregemisch (8 ml 20%ige HCl + 1 ml 24%ige HBr + 1 ml 80%ige HCOOH) auf und trocknet noch einmal ein. Zuletzt wird der Rückstand mit 0,5 ml konz. HNO_3 benetzt und getrocknet, um die Bromide zu zersetzen. Der somit zur Analyse fertiggestellte Rückstand wird in 3,7 ml 8-n HNO_3 gelöst, in einen 25-ml-Meßkolben gegossen, mit wenig Wasser nachgewaschen und in ein Wasserbad von 20° C gestellt. Nach $^1/_4$ Stunde fügt man 2,5 ml einer auf 20° gebrachten Strychninmolybdänsäurelösung hinzu, füllt mit Wasser von 20° auf, schüttelt gut durch und stellt den Kolben zur Entwicklung der Trübung für 60 Minuten in das Wasserbad zurück. Die Messung der Extinktion erfolgt nach Ablauf einer Stunde, in unserem Fall mit Hilfe eines Pulfrichphotometers bei 530 nm gegen eine Lösung, die ebensolang in demselben Wasserbad gehalten wurde und in 25 ml 2,5 ml Strychninmolybdänsäurereagens und 3,7 ml 8-n HNO_3 enthält.

Diskussion

Wir haben die nachstehenden und zahlreiche andere Analysen nach der geschilderten Vorschrift durchgeführt. Prinzipiell kann man natürlich auch anders vorgehen, wenn man bei den Analysen immer für die strenge Einhaltung der einmal gewählten Säure-, Molybdän- und Strychninkonzentrationen und der Temperatur sorgt. Da das Volumen des P enthaltenden Trockenrückstandes vernachlässigbar ist, kann man z. B. daran denken, daß man den Rückstand unmittelbar mit dem entsprechend verdünnten Strychninmolybdänsäurereagens aufnimmt oder zuerst in einer definierten Säuremenge löst und dann das Reagens hinzupipettiert. Die Verwendung eines mit P gesättigten Reagens kann dabei auch in Frage kommen.

Die Feinanalyse eines hochgereinigten WO_3 geben wir in Abb. 2 wieder. Der Punkt 12 μg P/25 ml und 1,243 $E_{3\,cm}$ wurde aus 20 Messungen ermittelt[1] und die Gerade, die diesen Punkt mit dem Nullpunkt des Koordinatensystems verbindet, diente als Eichkurve (Kurve I). Nun wurden aus einer Na_2HPO_4-Standardlösung 0, 2, 4, 6, 8 und 10 μg P in entsprechende Bechergläser pipettiert und nach Zugabe von 0,6 g Na_2CO_3, Phenolphthalein, Neutralisation mit HCl usw. die vollständige

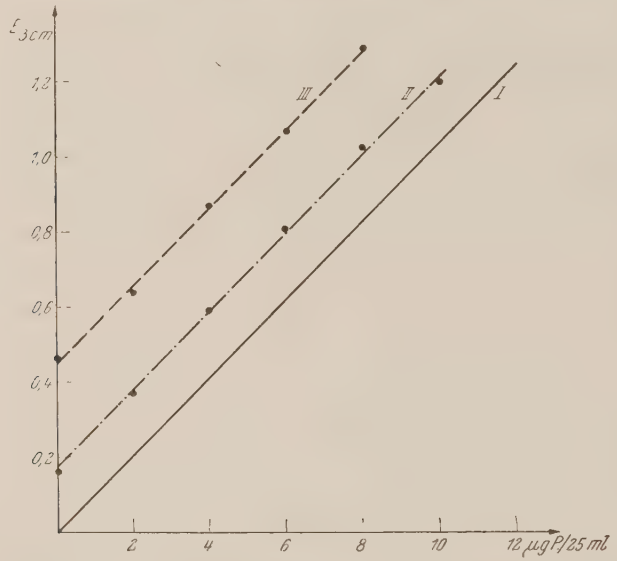


Abb. 2. Feinanalyse eines hochgereinigten WO_3 auf seinen P-Gehalt. ——— Eichkurve; —·—·— Blindprobe plus steigende P-Mengen; — — — 1 g WO_3 plus steigende P-Mengen. Der ermittelte P-Gehalt ist 0,00026%

Analyse nach dem oben beschriebenen Analysengang bis zu Ende durchgeführt. Zwar wird in diesen Fällen für die Neutralisation des Na_2CO_3 mehr HCl verbraucht als in Anwesenheit von WO_3, doch kann das hieraus stammende Mehr an P wegen der später zur Verwendung gelangenden großen HCl-Mengen vernachlässigt werden. Diese Serienmessungen ergaben die Kurve II, das heißt den P-Wert der für die P-Bestimmungen möglichst gesondert aufbewahrten Reagenzien. Schließlich wurde eine analoge Serie auch bei Anwesenheit von rund 1 g WO_3 durchanalysiert und daraus die Kurve III erhalten. Normalerweise braucht man natürlich nicht so viele Parallelanalysen durchzuführen. Bei Bestimmung von 12 μg P neben 1 g WO_3 konnten die Parallelanalysen mit $\pm$ 2,41% Genauigkeit durchgeführt werden.

Unter anderem wurde die Methode durch die Analyse einer Serie erprobt, bei der in Zusammenhang mit unseren früheren, an anderen

Stellen veröffentlichten Arbeiten[4,5] je 300 mg mit 0,5% P pro W präpariertes $WO_3 \cdot 0{,}78\ H_2O$ in der Chevenardschen Thermowaage in strömendem H_2 bis zu verschiedenen Temperaturen erhitzt wurde. Die erhaltenen Analysenergebnisse, das heißt die Änderung des P-Gehaltes im Laufe der Reduktion des WO_3, sind in Tabelle 1 angeführt. Von den einzelnen Proben wurden 20 bis 30 mg eingewogen. Wegen des hohen P-Gehaltes mußte nach Auflösung in H_2O_2 enthaltendem NH_4OH eine Grundlösung von je 50 ml hergestellt werden, von der nur ein Bruchteil der Analyse unterworfen wurde. Man sieht aus der Tabelle, daß ein großer Teil des P während der Reduktion, ein anderer beträchtlicher Teil jedoch während der Umwandlung von β-W zu α-W entweicht.

Tabelle 1. Die Änderung des Phosphorgehaltes während der Reduktion eines mit Phosphorsäure präparierten Wolframtrioxydhydrates

Ausgangsstoff: $WO_3 \cdot 0{,}78\ H_2O$; zugefügte Phosphormenge: 0,5% P auf W berechnet. Die Reduktion erfolgte in der Chevenardschen Thermowaage: Temperaturanstieg 150° C/h; Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes 40 l/h

Bei Erhitzen bis °C	Bruttozusammensetzung des entstandenen Stoffes	Röntgenbefund	P-Gehalt auf W berechnet in %
20	$WO_3 \cdot 0{,}78\ H_2O$	—	0,52
300	$WO_3 \cdot 0{,}09\ H_2O$	α-Oxyd	0,48
400	$WO_{2,97}$	β-Oxyd	0,49
500	$WO_{2,74}$	β-Oxyd + β-W	0,51
600	$WO_{0,91}$	β-W	0,32
700	$WO_{0,77}$	β-W	0,34
800	$WO_{0,16}$	α-W	0,18

Bemerkung: Bei der Reduktion bildet sich aus dem β-Oxyd bekanntlich unmittelbar β-W[5]. Die hohen Sauerstoffindizes bei 600 und 700° C entstanden infolge Rückoxydation des β-W, wobei das sich bildende amorphe β-Oxyd röntgenanalytisch nicht erfaßt werden kann.

Anweisungen zur Ermittlung von Phosphorspuren in verschiedenen anderen Metallen

Die besprochene Methode kann prinzipiell ohne Abänderung für alle Metalle in Frage kommen, die in überschüssigem NH_4OH mit oder ohne Zusatz von Ammoniumsalzen löslich sind, außer den Alkalimetallen, z. B. für Cu, Ag, Mg, Cr, Mo, Mn, Co und Ni. Man kann natürlich bei diesen Metallen auch an eine unmittelbare Bestimmung denken, doch müssen dann zuerst die Einflüsse dieser Metallionen in einer für die Bestimmung von Phosphorspuren nötigen großen Menge auf die Bildungs- und Koagulationsgeschwindigkeit der Suspension, auf das günstigste Spektralgebiet der Absorption, auf das Stabilitätsmaximum des 3-Strychnin-

salzes der 1-Phosphor-12-Molybdänheteropolysäure usw. erforscht werden. Im Falle von Ni liegt z. B. die günstigste Wellenlänge bei etwa 570 nm, bei einem Absorptionsminimum, weil bei höheren Wellenlängen infolge der Eigenfarbe der Ni-Ionen Absorptionserhöhung mit einem Maximum bei etwa 700 nm auftritt. Wenn man Phosphorspuren in Mo unmittelbar bestimmen will, muß man auf die störende Wirkung größerer Molybdänmengen achten[1]. Außerdem bietet in diesem Fall die Aufstellung einer Eichkurve eine ziemlich unangenehme Schwierigkeit. Am erfolgreichsten kann die unmittelbare Bestimmung außer bei den Alkalimetallen bei den Metallen der zweiten Gruppe des periodischen Systems angewendet werden, wo die verhältnismäßig niedere Wertigkeit dieser Metalle eine nicht zu schnelle Koagulation der Suspension hervorruft.

Das dreiwertige Al verursacht erfahrungsgemäß eine zu schnelle Koagulation, was die unmittelbare Bestimmung von P in diesem Metall unsicher gestaltet. In solchen Fällen bietet vielleicht die Fällung des Phosphors mit dem 3-Strychninsalz der 1-Stickstoff-12-Molybdänheteropolysäure als Kollektor bei 0,2-n HNO_3-Überschuß[1], die darauffolgende Entfernung der störenden Metallionen, Wiederauflösung des Niederschlages und Einstellung des Säureüberschusses auf 1,6-n einen Ausweg.

Manche Metalle können in Form flüchtiger Verbindungen vertrieben werden. So ist z. B. die Analyse des Ge und Si, die beim Auflösen in $HNO_3 + HCl$ bzw. $HNO_3 + HF$ flüchtig sind, besonders bequem.

Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Direktor *F. Kőmüves* für die Genehmigung der Veröffentlichung.

Zusammenfassung

Es wurde eine Vorschrift zur turbidimetrischen Bestimmung von Phosphorspuren in Wolfram als 3-Strychnin-1-Phosphor-12-Molybdat angegeben und die Störung des As bei dieser Methode untersucht. Die Methode wurde unter anderem durch die Bestimmung der Änderung des P-Gehaltes während der Reduktion von mit H_3PO_4 präpariertem WO_3 mittels Wasserstoffs erprobt. Mit Hilfe der beschriebenen Methode können in 1 g Einwaage bereits $5 \cdot 10^{-5}$% P erfaßt werden. Schließlich wurden Anweisungen für die Bestimmung von Phosphorspuren in Cu, Ag, Mg, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Al, Si und Ge mitgeteilt.

Summary

A procedure is given for the turbidimetric determination of traces of phosphorus in tungsten as 3-strychnine-1-phosphorus-12-molybdate. The interference of arsenic in this method was studied. The procedure, among other things, was tested through the determination of the change in the P-content during the reduction by hydrogen of the WO_3 prepared with H_3PO_4.

By the aid of the method described here, as little as $5 \cdot 10^{-5}$% P could be measured in a 1-g sample. Finally, directions are given for the determination of traces of phosphorus in Cu, Ag, Mg, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Al, Si, and Ge.

Résumé

Description d'un mode opératoire pour le dosage turbidimétrique de traces de phosphore dans le tungstène sous forme de phosphomolybdate de strychnine (1 phosphore, 12 molybdates, 3 strychnines) et étude des perturbations apportées à cette méthode par la présence de l'arsenic. Entre autres essais la méthode a été éprouvée pour la détermination de la variation de la teneur en phosphore de WO_3 préparé à partir de H_3PO_4, pendant sa réduction par l'hydrogène. A l'aide de la méthode décrite il est possible de déterminer jusqu'à $5 \cdot 10^{-5}$% de phosphore dans une prise d'essai de 1 g. Finalement les auteurs donnent des indications pour la détermination de traces de phosphore dans Cu, Ag, Mg, Cr, Mo, Mn, Co, Ni, Al, Si et Ge.

Literatur

[1] *A. J. Hegedüs* und *M. Dvorszky*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 141.

[2] *W. Fresenius* und *G. Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Band V a β. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1953.

[3] *W. Fresenius* und *G. Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Band V a γ. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1951.

[4] *A. J. Hegedüs, T. Millner, J. Neugebauer* und *K. Sasvári*, Z. anorg. Chem. **281**, 64 (1955).

[5] *J. Neugebauer, A. J. Hegedüs* und *T. Millner*, Z. anorg. Chem. **293**, 241 (1958).

Department of Chemistry, The Ohio State University, Columbus, Ohio, USA

Quantitative Determination of Trace Amounts of Carbonyl Compounds. II. Colorimetric Analysis for Acetaldehyde

By

Earl W. Malmberg, Boris Weinstein, D. L. Fishel, and **Ronald A. Krause**

(Received June 18, 1958)

The micro determination of organic compounds by colorimetric methods has been stimulated by air pollution studies[1]. Recently, we have had occasion to examine several qualitative aldehyde tests with a view to deriving a quantitative aldehyde method for acetaldehyde in air. Our work along these lines is described here.

Alternate Methods

We chose to begin with the most sensitive color tests given in Feigl's text[2]. Schiff's test was considered to be too involved for use by inexperienced personnel, and Tollen's test was found to be unprecise for the measurement of micro quantities. Similarly, the sensitive *p*-phenylenediamine-hydrogen peroxide test was unsatisfactory due to rapid deterioration of the stock reagent upon standing. In this test, colored blanks were often obtained even when oxygen was excluded and high purity reagents were used.

We next turned to tetrazolium salts which have been mentioned as giving aldehyde reactions[3]. Acrolein and furfural gave positive tests to fifteen micrograms, but formaldehyde, acetaldehyde and benzaldehyde did not do so. The salts examined and found unsuitable by us included 2,3,5-triphenyltetrazolium chloride, 2,5-diphenyl-3-α-naphthyltetrazolium chloride, and 2,2′-5,5′-di-*p*-anisyl-3,3′-dimethoxy-4,4′-biphenylenetetrazolium chloride.

The sodium nitroprusside-morpholine test[4] (where ethanol is oxidized to acetaldehyde which in turn is detected by a blue color formation) was found to be quite sensitive when run on filter paper. However, the method could not be adapted to quantitative measurement even on media such as silica gel, porous plate, or celite.

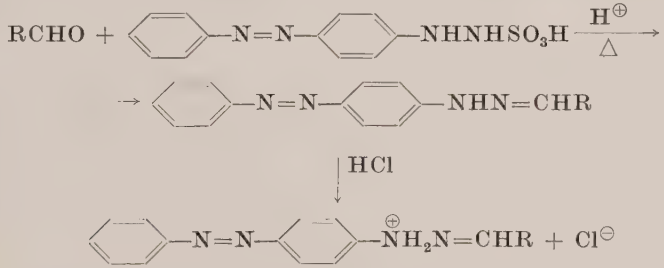
A modification of the Schryver test for formaldehyde[5] gave poor results as applied to acetaldehyde. High blank readings were obtained due to a difficulty in matching shades of yellow color.

An attempted method based on the measurement of carbon monoxide produced through the catalytic decarbonylation of aldehydes gave erratic results due to incomplete reaction. In addition, the sensitivity of the carbon monoxide detector could not be brought to the one-microgram region.

An accurate method has been described for the determination of acetaldehyde in which a yellow color, produced with alkaline phenylhydrazinesulfonic acid, is read spectrophotometrically[6]. Unfortunately, the method could not be adapted to a quick measurement by visual comparison.

The Azobenzene-*p*-Phenylhydrazinesulfonic Acid Method

The compound 2-(4′-phenylazo)phenylhydrazinesulfonic acid, or azobenzene-*p*-phenylhydrazinesulfonic acid, has been used in the qualitative trace determination of aldehydes and ketones[2]. The reaction is carried out in strongly acidic solution with heating, and the colored reaction product is extracted with chloroform in the presence of ethanol (Chart 1). It has been stated that the aromatic aldehydes give a red color, while the aliphatic aldehydes



produce a blue color[7]. We have found the reverse to be the case; formaldehyde and acetaldehyde exhibit a red color, whereas salicylaldehyde shows a blue color[8].

The original synthesis of the reagent[9] has been improved by us to give the acid with better yield and higher purity[10]. The reagent* may be used either in the form of the solid acid, or its ammonium salt, or as an aqueous solution of either of these. The use of a stock solution of the free acid is, of course, more convenient.

The kind of mineral acid used for the initial hydrolysis is not too important. Thus, phosphoric, perchloric, trichloroacetic, methanesulfonic,

* 2-(4′-Phenylazo)-phenylhydrazinesulfonic acid is sold by British Drug Houses, Poole, Dorset, England.

benzenesulfonic, and *p*-toluenesulfonic acids were all equally satisfactory. On the other hand, the heating time was found to be critical since overwarming leads to a decrease in the color intensity. Finally, the addition of ethanol appears to increase the solubility of the hydrazone hydrochloride in the chloroform layer.

Quantitative Interpretation

In the developmental work, we adopted the practice of performing one blank and two controls with known samples of aldehyde simultaneously with the determination on the unknown solution. Acetaldehyde could be determined with an accuracy of $\pm$ 0.5 ppm. The sensitivity of the test for propionaldehyde and butyraldehyde is the same on a molar basis. Acetaldehyde vapor is determined with the aid of a scrubbing device. The apparatus is made by sealing a 10-mm coarse fritted-glass disk into a tube, 13 mm in diameter; a heavy-walled 1-mm capillary tube is sealed in immediately below the disk, and bent as sharply as possible in the form of a U.

Procedure

High Concentrations of Aldehyde (25 μg/ml). One drop (0.05 ml) of the aqueous test solution is mixed in a test tube with about seven drops (0.35 to 0.40 ml) of the reagent solution (described below), and four drops (0.20 ml) of concentrated sulfuric acid. The tube is dipped for 30 seconds into a boiling water bath and then cooled in an ice-bath for 45 seconds. Three drops (0.15 ml) of ethanol is added together with a uniform amount of chloroform to form a lower layer. About five drops (0.25 ml) of concentrated hydrochloric acid is added, and the mixture is shaken vigorously. The resulting emulsion is allowed to separate by standing in the ice-bath for 45 seconds. The amount of aldehyde is determined by matching the color with a previously prepared standard series or with a color chart.

Low Concentrations of Aldehyde (1 to 5 μg/ml). One milliliter of the test solution is added to 15 drops (0.75 ml) of the reagent solution mixed with eight drops (0.40 ml) of concentrated sulfuric acid. The mixture is heated in a boiling water bath for 60 seconds and cooled in an ice-bath for a similar period. Ten drops (0.50 ml) of ethanol is added and followed by ten drops (0.50 ml) of chloroform. Finally, ten drops (0.50 ml) of concentrated hydrochloric acid is added, and the mixture shaken. The emulsion is broken by chilling, and the aldehyde is determined in the usual manner.

Aldehyde in Air. A predetermined air volume is drawn through the scrubber which contains six drops (0.30 ml) of water and 14 drops (0.70 ml) of reagent solution (half-strength). The remainder of the

procedure is the same as that described for low concentrations of aldehyde.

Stock Solution. The reagent is made up by dissolving 20 mg of 2-(4′-phenylazo)phenylhydrazinesulfonic acid in 100 ml of hot water by stirring and boiling for five minutes. The solution is filtered and can be used for about one week if it is stored under refrigeration.

Acknowledgement

This work was supported by the United States Air Force under Contract AF 33(600)-30287, monitored by the Aero Medical Laboratory of the Air Research and Development Command, Lt. *Lawrence F. Eng*, Project Engineer.

Summary

A colorimetric method for the quantitative determination of acetaldehyde is described which is sensitive to 0.5 microgram. The test uses 2-(4′-phenylazo)phenylhydrazinesulfonic acid for the development of a lavender color which is proportional in intensity to the amount of acetaldehyde present.

Zusammenfassung

Eine kolorimetrische Methode für die Bestimmung von Acetaldehyd wird beschrieben, mit der noch 0,5 μg erfaßt werden können. Die Intensität der mit 2-(4′-Phenylazo)-phenylhydrazinsulfonsäure entwickelten lavendelblauen Färbung ist der Aldehydmenge proportional.

Résumé

Description d'une méthode colorimétrique pour la détermination quantitative de l'acétaldéhyde avec une sensibilité de 0,5 μg. Dans ce test on emploie l'acide (phénylazo-4′) phénylhydrazine-2 sulfonique qui donne lieu au développement d'une couleur lavande dont l'intensité est proportionnelle à la quantité d'acétaldéhyde présent.

Literature

[1] *P. L. Magill, F. R. Holden,* and *C. Ackley,* Air Pollution Handbook. New York: McGraw-Hill. 1956.

[2] *F. Feigl,* Spot Tests in Organic Analysis, 5th Ed. New York: Elsevier. 1956.

[3] *N. D. Cheronis* and *H. Stein,* J. Chem. Education **33**, 120 (1956).

[4] *F. Feigl* and *C. Stark,* Chemist-Analyst **45**, 39 (1956).

[5] *D. K. Owens,* Sewage and Industrial Wastes **27**, 939 (1955).

[6] *M. J. Maurice* and *R. F. Rekker,* Rec. trav. chim. Pays-Bas **73**, 959 (1954).

[7] *F. Feigl,* l. c. [2] p. 213.

[8] Corroborated by *C. F. Cullis,* Imperial College, personal communication.

[9] *T. Troger* and *O. Muller,* J. prakt. Chem. [2], **78**, 369 (1908).

[10] *E. W. Malmberg, D. L. Fishel,* and *B. Weinstein,* to be published.

Istituto di Chimica Agraria dell'Università di Bologna

Die Platinbromwasserstoffsäure als neues Reagens für den Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen

Von

Giovanni Sandri

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Juli 1958)

Die bereits ansehnliche Zahl der in der Natur, vor allem in den Pflanzen aufgefundenen Substanzen mit Alkaloidcharakter wird durch die Isolierung der Wirkstoffe vor allem tropischer Pflanzen ständig größer, zumal die bisher noch wenig erforschte Flora der tropischen Regionen derzeit systematisch untersucht wird.

Das analytische Problem des Nachweises solcher Pflanzenstoffe und ihrer Unterscheidung wird dadurch kompliziert, daß immer mehr Substanzen basischen Charakters synthetisiert werden, die auf den verschiedensten Gebieten der Industrie und Medizin breite Anwendung finden.

Schwierigkeiten bieten nicht nur Nachweis und Bestimmung im Reinzustand, sondern ergeben sich vor allem dann, wenn mehr oder weniger komplexe Gemische solcher Substanzen ähnlicher Konstitution vorliegen. Die modernen kolorimetrischen und spektrophotometrischen Methoden haben in letzter Zeit wertvolle Beiträge zur Lösung dieser Probleme geleistet, ihre Möglichkeiten sind aber in ihrer Vielfalt und Unterschiedlichkeit noch lange nicht erschöpft. Die mikrochemischen Methoden erlauben in vielen Fällen die Anwendung spezifischer und charakteristischer Reaktionen. Diese Verfahren treten immer mehr in den Vordergrund, da sie ständig verfeinert werden. Die Auswahl spezifischer und empfindlicher Reaktionen führt zu interessanten Ergebnissen.

Aus der einschlägigen Literatur läßt sich die große Zahl der für den mikrochemischen Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen vorgeschlagenen Reagenzien entnehmen. Ich habe meine Untersuchungen daher ausdrücklich auf neue Substanzen beschränkt, die mit vielen

Basen Verbindungen sehr geringer Löslichkeit und vor allem charakteristischer Kristallform bilden, die sich für den mikrochemischen Nachweis eignen. In früheren Arbeiten habe ich die Anwendung der Bromthalliumsäure[1] und der Goldbromwasserstoffsäure[2] für den mikrochemischen Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen vorgeschlagen und über die dabei erhaltenen Resultate berichtet. In Fortsetzung dieser Untersuchungen hielt ich es für interessant, Platinbromwasserstoffsäure als ein Reagens zu prüfen, das bisher noch nicht für mikrochemische Analysen verwendet wurde.

Bereits seit mehreren Jahrzehnten wird die Platinchlorwasserstoffsäure vielfach angewendet, wie die große Zahl der oft gut kristallisierenden Chloroplatinate organischer Basen beweist, deren Darstellung in der Literatur angegeben wurde. Man kann nicht behaupten, daß die Platinchlorwasserstoffsäure ein besonders empfindliches und einfach anzuwendendes Reagens ist; oft ist es notwendig, 10%ige oder noch höher konzentrierte Lösungen zu verwenden; außerdem erhält man mit zahlreichen Alkaloiden und organischen Basen ölige oder nur schwer kristallisierende bzw. ausgesprochen amorphe Chloroplatinate.

Von diesem Standpunkt aus betrachtet, bietet die bisher noch nicht verwendete Platinbromwasserstoffsäure bemerkenswerte Vorteile; denn es ist leicht vorauszusehen, daß Brom als Bestandteil des Anions die Empfindlichkeit und Spezifität des Reagens durch geringere Löslichkeit der Bromderivate im Vergleich zu den Chlorderivaten steigern kann. Es ist eine altbekannte Tatsache, daß sich auch die Löslichkeit der Verbindungen organischer Basen mit Metallhalogeniden von den Chloriden über die Bromide zu den Jodiden vermindert. Diese Annahme hat ihre volle Bestätigung hinsichtlich der Empfindlichkeit des Reagens gefunden. Ich konnte experimentell feststellen, daß eine 2%ige Lösung genügt und nur selten die Anwendung einer 5%igen Lösung nötig ist, um günstigere Resultate als mit einer 10%igen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure zu erhalten.

Die im Handel nicht erhältliche Platinbromwasserstoffsäure wird nach den Angaben von *W. Halberstadt*[3] sowie von *A. Gutbier* und *Fr. Bauriedel*[4] hergestellt, indem eine bestimmte Menge fein verteilten metallischen Platins mit 50%iger Bromwasserstoffsäure und konz. Salpetersäure ($d = 1{,}40$) im Mischungsverhältnis 10 : 1 behandelt wird. Gute Resultate habe ich aber nur durch Behandlung des metallischen Platins mit einer Mischung von Bromwasserstoffsäure ($d = 1{,}49$) und Brom erhalten. Durch Eindampfen der erhaltenen Lösung zur Trockne und durch wiederholtes Behandeln mit Bromwasserstoffsäure erhält man karminrote, zerfließliche Kristalle, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Die von der Mutterlauge durch Absaugen getrennten Kristalle werden in einer Glassinternutsche gesammelt.

Für die hier beschriebenen Untersuchungen ist nach meiner Erfahrung eine 2%ige Lösung von Platinbromwasserstoffsäure am geeignetsten. Nur in einigen Fällen wurde eine 5%ige Lösung angewendet. Die intensiv rot gefärbte Lösung hält sich lange, wenn man sie in einem Gefäß aus dunklem Glas aufbewahrt.

Abb. 1. Bromoplatinat des Äthylendiamins

Abb. 2. Bromoplatinat des Diäthylentriamins

In einer Reihe von Voruntersuchungen wurde das Verhalten des Reagens gegenüber den bekanntesten Alkaloiden studiert. Dabei wurden mit einer 10%igen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure Parallelversuche angestellt, um die Empfindlichkeit der beiden Reagenzien direkt miteinander vergleichen zu können.

Abb. 3. Bromoplatinat des Piperazins

Abb. 4. Bromoplatinat des Pyridins

Eine Reihe von Lösungen absteigender Konzentration von Strychnin, Brucin bzw. Chinin zeigte die auffallende Unlöslichkeit der jeweiligen Bromoplatinate. Die Empfindlichkeit des Reagens ist wenigstens fünf- bis zehnmal größer als die einer 10%igen Platinchlorwasserstoffsäure.

In einer weiteren Versuchsreihe habe ich das Verhalten der Platinbromwasserstoffsäure gegenüber zahlreichen organischen Basen unter-

sucht. Ich hielt mich hierbei an die von *F. Pavelka*[5] vorgeschlagene mikrochemische Arbeitsweise, um Verbindungen geringer Löslichkeit und gut ausgeprägter Kristallform zu isolieren, die sich für Zwecke des mikrochemischen Nachweises eignen. Vor allem sollte eine Unterscheidung von Substanzen ähnlicher chemischer Zusammensetzung ermöglicht werden.

Mit dieser Zielsetzung habe ich von den aliphatischen Basen vor allem das Äthylendiamin untersucht, aus dessen bromwasserstoffsaurer Lösung man durch Behandeln mit einer 2%igen Lösung des Reagens quadratische, dünne Plättchen von braunroter Farbe erhält (Abb. 1). Folgende Formel wurde durch die Analyse bestätigt:

$H_2PtBr_6 \cdot C_2H_8N_2$. Ber. 26,49%, gef. 26,36% Pt.
Ber. 3,80%, gef. 3,71% N.

Abb. 5. Bromoplatinat des Pikolins

Abb. 6. Bromoplatinat des Kollidins

Analog dazu erhält man aus bromwasserstoffsaurer Lösung des Diäthylentriamins große, rechteckige Prismen von orangeroter Farbe, die sich von der vorhergehenden Verbindung eindeutig unterscheiden (Abb. 2).

Auch mit Piperazin erhält man interessante Ergebnisse. Aus seiner bromwasserstoffsauren Lösung scheiden sich bei der Behandlung mit 2%iger Reagenslösung schöne Kristalle des entsprechenden Bromoplatinates aus. Sie gruppieren sich in feinen Dendriten (Abb. 3), haben rotbraune Färbung und entsprechen der Formel:

$H_2PtBr_6 \cdot C_4H_{10}N_2 \cdot 5\,H_2O$. Ber. 22,89%, gef. 22,77% Pt.
Ber. 3,28%, gef. 3,32% N.

Bei den heterocyclischen Basen Pyridin, α-Picolin, Lutidin und Kollidin erhält man Ergebnisse von besonderem Interesse. Die bromwasserstoffsauren Lösungen dieser Basen scheiden auf Zusatz von Platinbromwasserstoffsäure gut kristallisierte und eindeutig unterscheidbare Verbindungen ab. Selbst aus sehr verd. Lösungen von Pyridin bilden sich rasch prismatische, rechteckige Kristalle von orangeroter Farbe,

die sich sehr oft zu feinen Drusen vereinigen (Abb. 4). Aus Lösungen von α-Picolin scheiden sich lamellenförmige, hexagonale Kristalle (Abb. 5) und aus Lösungen von Kollidin und Lutidin Prismen von orangeroter Farbe (Abb. 6 und 7) ab.

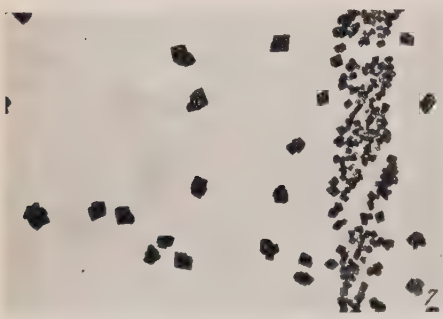


Abb. 7. Bromoplatinat des Lutidins

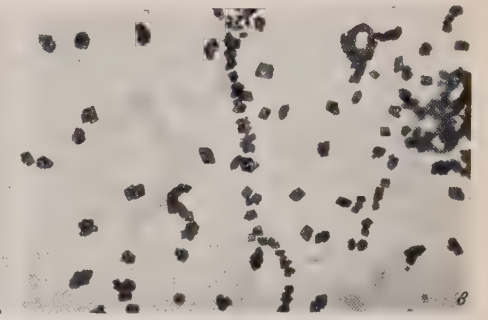


Abb. 8. Bromoplatinat des 4-Methyl-2-amino-pyridins

Die Kristallformen dieser Bromoplatinate sind sehr gut unterscheidbar und ermöglichen den mikrochemischen Nachweis der entsprechenden Basen nebeneinander. Auch in den bromwasserstoffsauren Lösungen des 2-Amino-4-methylpyridins erhält man mit Platinbromwasserstoffsäure rhomboedrische Kristalle von orangeroter Farbe (Abb. 8).

Abb. 9. Bromoplatinat des Anilins

Abb. 10. Bromoplatinat des Sparteins

Besonders interessant war der Vergleich der Löslichkeiten der Chloroplatinate der oben beschriebenen Basen mit ihren entsprechenden Bromoplatinaten. Im allgemeinen kann man sagen, daß die letzteren eine eindeutig geringere Löslichkeit zeigen. So ergab sich bei der Untersuchung von Pyridin, daß es mit Platinchlorwasserstoffsäure möglich ist, die Gegenwart von 2 mg/ml nachzuweisen; dagegen erhält man mit Platinbromwasserstoffsäure die entsprechenden Kristalle auch aus

Lösungen, die nur 0,1 mg/ml enthalten. Das bedeutet eine mehr als zehnfache Empfindlichkeitssteigerung im Vergleich mit Platinchlorwasserstoffsäure.

Von sonstigen aromatischen Basen seien die mit Anilin erhaltenen Ergebnisse angeführt. Bei Zusatz des oben beschriebenen Reagens ergaben die bromwasserstoffsauren Lösungen von Anilin eine in langen, nadelförmigen Prismen von orangeroter Farbe gut kristallisierende Verbindung (Abb. 9). Folgende Formel wurde durch Analyse bestätigt:

$H_2PtBr_6 \cdot 2\,C_6H_7N$. Ber. 22,63%, gef. 22,41% Pt.
Ber. 3,24%, gef. 3,28% N.

Außerdem ist die Platinbromwasserstoffsäure für den qualitativen Nachweis vieler Alkaloide gut brauchbar. Hier fällt besonders die Reaktion des Sparteins auf, aus dessen bromwasserstoffsaurer Lösung man ein Bromoplatinat erhält, das feine Dendriten bildet (Abb. 10) und folgender Summenformel entspricht:

$H_2PtBr_6 \cdot C_{15}H_{26}N_2 \cdot 6\,H_2O$. Ber. 19,16%, gef. 18,97% Pt.
Ber. 2,74%, gef. 2,68% N.

Auch für den Nachweis quartärer Ammoniumbasen kann die Platinbromwasserstoffsäure interessante Anwendung finden. Aus den Lösungen von Tetramethylammoniumbromid und Tetraäthylammoniumbromid erhält man orangegelbe, dendritische Kristalle, die aber keine sichere Unterscheidungsmöglichkeit der angegebenen Basen bieten.

Die hier beschriebenen Resultate lassen eine ausgedehnte Verwendung der Platinbromwasserstoffsäure als Reagens für den Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen erwarten. Veröffentlichungen über weitere Ergebnisse und Anwendungsmöglichkeiten auf diesem Gebiet sollen in Kürze erfolgen.

Zusammenfassung

Für den mikrochemischen Nachweis von Alkaloiden und organischen Basen wird Platinbromwasserstoffsäure als Reagens vorgeschlagen. Dessen Empfindlichkeit wurde untersucht; sie ist weitaus größer als die der Platinchlorwasserstoffsäure. Die mit aliphatischen, aromatischen und heterocyklischen Basen erhaltenen Produkte eignen sich für die mikrochemische Unterscheidung der genannten Verbindungen.

Summary

Bromoplatinic acid is suggested for the microchemical detection of alkaloids and organic bases. Its sensitivity was studied; it is far greater than that of chloroplatinic acid.

The products obtained with aliphatic, aromatic and heterocyclic bases are suited to the microchemical differentiation of these compounds.

Résumé

L'auteur préconise l'emploi de l'acide platibromhydrique pour l'identification microchimique des alcaloïdes et des bases organiques. La sensibilité de ce réactif a été éprouvée; elle est bien supérieure à celle de l'acide platichlorhydrique. Les produits obtenus avec les bases aromatiques et hétérocycliques conviennent pour la différenciation microchimique de ces combinaisons.

Literatur

[1] *G. Sandri*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 253.
[2] *G. Sandri*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 248.
[3] *W. Halberstadt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2963 (1884).
[4] *A. Gutbier* und *Fr. Bauriedel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 4244 (1909).
[5] *F. Pavelka*, Microanalisi, 1. Bd. Firenze: Cya. 1954.

Istituto di Chimica Agraria dell'Università di Bologna

Der mikrochemische Nachweis des Anabasins und seine Unterscheidung von Nikotyrin und Nikotin

Von

Giovanni Sandri

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Juli 1958)

Das Alkaloid Anabasin wurde im Jahre 1929 durch *Orechoff*[1] aus einer Chenopodiacea isoliert, die seit langem durch ihre hohe Giftigkeit bekannt war: es handelt sich um die *Anabasis aphylla*, die aus den Steppen zwischen dem Kaspischen Meer und Turkestan stammt. Neben diesem Alkaloid wurde die Anwesenheit einer kleinen Menge Lupinin und zweier anderer Alkaloide nachgewiesen: Aphyllin und Aphyllidin[2].

Auch in einigen Arten von *Nicotiana tabacum*, wie in *Nicotiana glauca* und in *Nicotiana rustica*, konnte Anabasin nachgewiesen werden; vor allem in *Nicotiana glauca*, wo dieses Alkaloid dominiert[3].

Zahlreiche Untersuchungen beschäftigten sich mit der Aufklärung der Konstitution dieser Verbindung. *Orechoff* und *Menschikoff*[4] erhielten aus Anabasin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat Nikotinsäure und durch katalytische Hydrierung des Anabasins α-β'-Dipyridyl[5] und definierten das Anabasin mit Sicherheit als α-Piperidyl-β'-pyridin. Daher ist es ein Isomeres des Nikotins und fast identisch mit dem Neonikotin, das von *C. Smith*[6] im Jahre 1930 synthetisch dargestellt wurde (Anabasin ist im Gegensatz zu Neonikotin optisch aktiv).

Seit den Tagen seiner Entdeckung hat das Anabasin durch seine physiologischen Eigenschaften, die denen des Nikotins ähneln, großes Interesse gefunden. Anabasin wirkt rasch und sicher gegen viele Pflanzenparasiten, vor allem gegen Blattläuse, und seine Wirksamkeit und Toxizität, vor allem im Vergleich zu Nikotin und Rotenon war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen von seiten des Department of Agriculture in USA[7].

Nach 1934 kam ein Produkt unter dem Namen Anabasinsulfat in den Handel, das zu 40% aus Alkaloiden, vornehmlich aus Anabasin besteht; darunter das weniger wirksame Lupinin, das die insektizide und ungeziefer-bekämpfende Wirkung des Produktes deutlich herabsetzt.

Neben seiner praktischen Anwendung als Ungeziefer- und Insekten-vertilgungsmittel hat man dem Anabasin auch vom analytischen Standpunkt aus lebhaftes Interesse entgegengebracht. Zahlreiche Arbeiten

haben sich in diesem Zusammenhang mit dem Problem beschäftigt, das Anabasin von den anderen Alkaloiden, mit denen es vergesellschaftet ist, abzutrennen. Die Trennung von Lupinin erfolgte nach *Orechoff*[4], indem man die Benzoylderivate der beiden Alkaloide durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol reinigt.

Größere Schwierigkeiten bereitet dagegen die Trennung des Anabasins vom Nikotin in Tabakextrakten und vor allem der Nachweis des einen neben dem anderen, da die beiden Alkaloide sehr ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften haben. *Katz*[8] hat zu diesem Zweck die Verwendung einer ätherischen Jodlösung vorgeschlagen, die der ätheri-

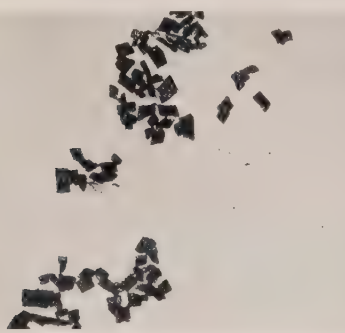


Abb. 1. Anabasinwismutjodid

Abb. 2. Anabasinwismutbromid

schen Lösung der beiden Alkaloide zugesetzt wird und mit Nikotin ein braunes, schlecht lösliches Perjodid bildet, während das Anabasin in Lösung bleibt. Nach *Feinstein* und *McCabe*[9] kann man das gleiche Ziel mittels einer gut gepufferten alkoholischen Lösung von Chinhydron erreichen, womit das Anabasin eine kirschrote Färbung gibt, während das Nikotin nicht reagiert. *Wegner*[10] hat oft gute Ergebnisse mit der papierchromatographischen Trennung der Alkaloide des Tabaks — einschließlich des Anabasins — erhalten. *Willaman*[11] berichtet in einer ausführlichen Zusammenstellung über die modernen Forschungsergebnisse betreffend die chemische Konstitution und die wechselseitige Überführung zahlreicher Tabakalkaloide auch über seine mit der Ultraviolétt- und Infrarotspektrophotometrie erhaltenen Resultate.

So bekannt die Reaktion des Anabasins gegenüber vielen Fällungsreagenzien der Alkaloide wie Pikrinsäure, Phosphormolybdat, Silikowolframat und Quecksilberchlorid[12] ist, die Frage des mikrochemischen Anabasinnachweises wurde noch nicht befriedigend gelöst. Zu diesem Problem finden sich in der Literatur nur wenige Hinweise. *Schaikowa*[13] hat Kaliumwismutjodid vorgeschlagen, das mit Anabasin charakteristische

Kristalle bildet. *Zerbey*[14] hat Goldchlorid empfohlen, womit man leicht unterscheidbare und charakteristische Kristalle erhält.

Demgegenüber habe ich, um einen mikrochemischen Nachweis dieses Alkaloides zu ermöglichen, die Reaktionen des Anabasins mit Lösungen von Metallsalzen untersucht, um homogene Reaktionsprodukte geringster Löslichkeit und charakteristischer Kristallform zu erhalten*. Bei meinen Versuchen bediente ich mich der von *Pavelka*[15] angegebenen Technik; jedes Experiment wurde mikroskopisch genau kontrolliert. Vor allem wurde die von *Schaikowa* vorgeschlagene Reaktion geprüft: durch Behandlung der salzsauren Lösung des Anabasins mit Kaliumwismutjodidlösung (hergestellt nach den Angaben von *Capelli*[16]) erhält man rasch

Abb. 3. Bromaurat des Anabasins

Abb. 4. Bromoplatinat des Anabasins

einen Niederschlag von rotbraunen Kristallen (Abb. 1). Da aus der angegebenen Arbeit nicht hervorging, ob dieses Produkt jemals analysiert wurde, war es notwendig, eine Gesamtanalyse durchzuführen. Aus den hierbei erhaltenen Resultaten ergab sich für die genannte Verbindung folgende Formel:

$$2\,HBiJ_4 \cdot C_{10}H_{14}N_2. \quad \begin{matrix} \text{Ber. } 26{,}18\%, \text{ gef. } 26{,}68\% \text{ Bi.} \\ \text{Ber. } 1{,}75\%, \text{ gef. } 1{,}88\% \text{ N.} \end{matrix}$$

Da Kaliumwismutjodid mit zahlreichen Alkaloiden und organischen Basen reagiert und daher kein charakteristisches Reagens darstellt, habe ich versucht, die viel spezifischere Wismutbromwasserstoffsäure zu verwenden, die nach den Untersuchungen von *Cavicchi*[17] für den Nachweis organischer Pyridinbasen gut verwendbar ist. Bei Zusatz dieses Reagens zu einer bromwasserstoffsauren Anabasinlösung fällt ein homogenes Produkt aus, das spitze, nadelförmige Kristalle bildet, die zu feinen

* Das in den hier beschriebenen Versuchen verwendete Anabasin wurde durch Extraktion aus *Nicotiana glauca* gewonnen. Es wurde mehrfach nach der Methode von *Orechoff*[1] gereinigt.

Drusen vereinigt sind (Abb. 2). Die Analyse der erwähnten Verbindung ergab folgenden Aufbau:

$2\,HBiBr_4 \cdot C_{10}H_{14}N_2$. Ber. 34,21%, gef. 34,33% Bi.
Ber. 2,29%, gef. 2,15% N.
Ber. 52,38%, gef. 52,53% Br.

Für den Nachweis organischer Basen und Alkaloide habe ich kürzlich die Anwendung der Goldbromwasserstoffsäure[18] und der Platinbromwasserstoffsäure[19] vorgeschlagen. Auch hier konnte ich diese neuen Reagenzien mit befriedigendem Erfolg erproben.

Abb. 5. Nikotyrinwismutbromid

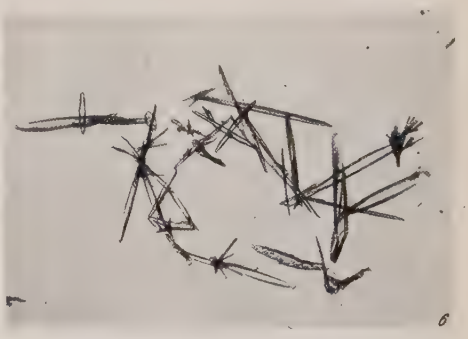


Abb. 6. Bromoplatinat des Nikotyrins

Mit ersterem habe ich bei Verwendung einer 2%igen Lösung aus bromwasserstoffsauren Anabasinlösungen Kristalle erhalten, die in dendritischen Formen farnkrautartig vereinigt waren (Abb. 3) und die folgende Zusammensetzung aufwiesen:

$2\,HAuBr_4 \cdot C_{10}H_{14}N_2$. Ber. 32,92%, gef. 32,84% Au.
Ber. 3,30%, gef. 3,47% N.

Mit Platinbromwasserstoffsäure scheiden sich rasch kleine, orangerote Prismen aus, denen man folgende Summenformel zuschreiben kann (Abb. 4):

$H_2PtBr_6 \cdot C_{10}H_{14}N_2$. Ber. 23,29%, gef. 22,82% Pt.
Ber. 2,27%, gef. 2,51% N.

Beim Vergleich der Nachweisempfindlichkeit mittels Gold- bzw. Platinchlorwasserstoffsäure mit den entsprechenden Bromwasserstoffsäuren konnte festgestellt werden, daß die Bromverbindungen viel weniger löslich sind. Während man mit einer 10%igen Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure eine wahrnehmbare Bildung winziger Kristalle nur bei einem Anabasingehalt von 5 mg/ml erhält, gibt die Goldbromwasserstoffsäure einen noch sichtbaren, mikrokristallinen Niederschlag schon bei einem Alkaloidgehalt von nur 0,2 mg/ml. Die Empfindlichkeit der

Fällung mit Goldbromwasserstoffsäure ist daher ungefähr zwanzigmal besser. Ebenso reicht die Nachweisbarkeit mit Platinchlorwasserstoffsäure nicht unter 10 mg Anabasin/ml, während mit Platinbromwasserstoffsäure noch aus Lösungen von 0,5 mg/ml Kristallbildung möglich ist.

Von praktischem Interesse ist der Anabasinnachweis bei Gegenwart von Nikotin und anderen, in Nicotiana tabacum enthaltenen Alkaloiden, wenn Extrakte oder andere Handelsprodukte analysiert werden sollen. Die Schwierigkeit solcher Untersuchungen ergibt sich aus der Notwendigkeit, genügend gereinigte Produkte zu erhalten.

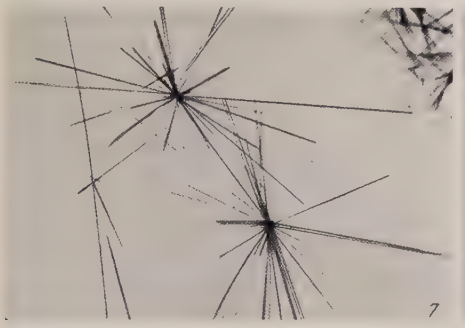


Abb. 7. Nikotyrin-Cadmiumbromid

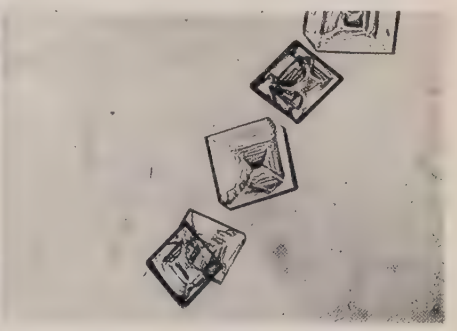


Abb. 8. Nikotin-Cadmiumbromid

Als erster Beitrag zur Lösung dieses Problems wird hier über Untersuchungen berichtet, die sich vor allem mit dem Nikotin (auch um dieses Alkaloid mühelos im Reinzustand zu erhalten) und mit dem Nikotyrin befaßten, dessen Anwesenheit im Tabak von *Wenusch*[20] entdeckt und von *Späth* und *Kesztler*[21] festgestellt wurde. Nikotyrin kann durch Oxydation von Nikotin mittels Kaliumcyanoferrat(III) nach den Angaben von *Cahours* und *Etard*[22] dargestellt werden.

Versuche, gut kristallisierte und charakteristische Produkte durch Behandlung von Nikotyrinchlorhydrat mit komplexen Säuren oder deren Metallsalzen zu erhalten, gestatten die sichere Annahme, daß Nikotyrin viele schwer lösliche Verbindungen eingehen kann, daß sich aber die meisten amorph abscheiden oder mikrokristallines, uncharakteristisches Aussehen haben. Nur mit Wismutbromwasserstoffsäure und mit Platinbromwasserstoffsäure wurden günstige Resultate erhalten. So bilden sich mit Wismutbromwasserstoffsäure nadelförmige, hellgelbe Kristalle (Abb. 5), mit Platinbromwasserstoffsäure lanzettförmige, orangegelbe Kristalle (Abb. 6). Beide können durch ihr Aussehen von den entsprechenden Verbindungen des Anabasins eindeutig unterschieden werden.

Ein anderes interessantes Ergebnis lieferte Cadmiumbromidlösung, die mit dem Bromhydrat des Nikotyrins lange, nadelförmige, zu Drusen

vereinigte Kristalle (Abb. 7), mit Anabasin hingegen unter den gleichen Bedingungen keine kristallisierte Verbindung bildet.

Die Analysenergebnisse entsprechen folgender Formel:

$CdBr_2 \cdot 2\,HBr \cdot C_{10}H_{10}N_2$. Ber. 18,98%, gef. 19,06% Cd.
Ber. 4,73%, gef. 4,78% N.

Bromwasserstoffsaure Lösungen des Nikotins scheiden mit Cadmiumbromid große, kubische Kristalle ab, die von der eben beschriebenen Verbindung des Nikotyrins gänzlich verschieden sind (Abb. 8). Auch dieses Produkt wurde einer Analyse unterworfen und zeigte die Zusammensetzung

$CdBr_2 \cdot 2\,HBr \cdot C_{10}H_{14}N_2$. Ber. 18,82%, gef. 18,97% Cd.
Ber. 4,70%, gef. 4,58% N.

Abb. 9. Nikotinwismutbromid

Abb. 10. Nikotin-Cadmiumjodid

Außerdem reagiert Nikotin mit den Lösungen vieler anderer Salze zwei- und dreiwertiger Metalle. Zum Beispiel liefert die bromwasserstoffsaure Lösung des Nikotins mit Wismutbromwasserstoffsäure monokline, charakteristisch verlängerte Kristalle (Abb. 9), denen sich nach den Analysenergebnissen folgende Formel zuschreiben läßt:

$2\,HBiBr_4 \cdot C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2\,H_2O$. Ber. 33,23%, gef. 33,48% Bi.
Ber. 12,88%, gef. 12,56% Nikotin.

Geht man in analoger Weise vor, so scheiden sich mit konz. Quecksilberbromidlösungen prismatische Kristalle mit sehr charakteristischer, gestufter Oberfläche ab und mit Lösungen von Zinkbromid große, rechteckige, stark lichtbrechende Prismen; mit Kupferbromidlösungen schließlich erhält man große, rotbraune, mandelförmige Kristalle, die durch ihre Form besonders deswegen interessant sind, weil die Zahl der Alkaloide, die mit diesem Reagens reagieren, gering ist.

Unter den verschiedenen experimentell erprobten Metalljodiden wurden nur mit Cadmiumjodid günstige Resultate erhalten. Dieses fällt

auch aus sehr verd. Nikotinlösungen prismatische, monokline, wenig lösliche Kristalle (Abb. 10). Eine besonders bemerkenswerte Reaktion zeigen Nikotinlösungen mit Rhodaniden zweiwertiger Metalle. Wenn man auf eine genügend konz. Nikotinlösung kleine Mengen Kobaltrhodanid einwirken läßt, bemerkt man zuerst die Abscheidung eines öligen, blauen Produktes, das sich rasch wieder auflöst; nach einiger Zeit fallen dann rosa Kristalle von prismatischer, rechteckiger Gestalt aus, die oft paarweise gekreuzt verwachsen sind. Diese Kristalle sind aber unbeständig und verwandeln sich, wenn sie von der Mutterlauge getrennt werden, schnell in blaue, prismatische Bipyramiden.

Diese Erscheinungen hängen mit dem verschiedenen Kristallwassergehalt der beiden Verbindungen zusammen, was durch die Analyse

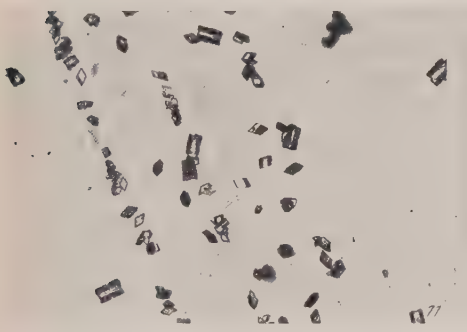


Abb. 11. Nikotin-Kobaltrhodanid, hydratisierte Form, rosa

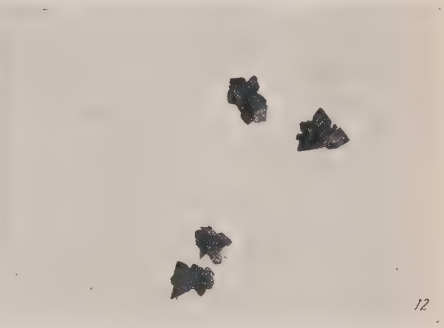


Abb. 12. Nikotin-Kobaltrhodanid, wasserfreie, blaue Form

der beiden Produkte bewiesen werden konnte. Aus dieser Analyse ergaben sich folgende Formeln: hydratisiertes, rosa Produkt:

$Co(SCN)_2 \cdot 2\,HSCN \cdot C_{10}H_{14}N_2 \cdot 6\,H_2O$. Ber. 11,18%, gef. 10,73% Co.
Ber. 44,06%, gef. 44,26% HSCN.
Ber. 30,47%, gef. 30,25% Nikotin.

wasserfreies, blaues Produkt:

$Co(SCN)_2 \cdot 2\,HSCN \cdot C_{10}H_{14}N_2$. Ber. 12,95%, gef. 12,55% Co.
Ber. 51,05%, gef. 50,90% HSCN.

(Abb. 11 und 12). Natürlich haben Konzentration und molekulares Verhältnis der Lösungen des Nikotins und des Kobaltrhodanids einen entscheidenden Einfluß auf die Bildung des einen oder des anderen Produktes. Es war möglich, experimentell nachzuweisen, welche die günstigsten Bedingungen für die Abscheidung der einen oder der anderen der beiden Verbindungen sind: Wenn man mit verd. Nikotinlösungen arbeitet und mit einem großen Überschuß von Kobaltrhodanid, erfolgt nach entsprechendem Warten die Abscheidung der blauen Kristalle, die

oft in Drusen vereinigt sind. Diese zeigen sich als stabilere Form im Vergleich zur hydratisierten, rosafarbigen Verbindung, die nur aus konzentrierteren Alkaloidlösungen bei Reagensunterschuß erhalten werden kann.

Die Existenz der beiden verschieden hydratisierten Verbindungen von Kobaltrhodanid und Nikotin beweist den großen Einfluß der Lösungskonzentration auf die Bildung komplexer Salze; die Reaktion erwies sich als gut geeignet zum mikroskopischen Nachweis von Nikotin.

Auch die Lösungen anderer Metallrhodanide, wie jene von Nickel, Zink und Cadmium, liefern mit Nikotinlösungen gut kristallisierte Verbindungen ähnlicher chemischer Konstitution; diese sind von einem gewissen Interesse durch ihre charakteristischen Kristallformen und auch durch eine auffallende Unlöslichkeit. Besondere Bedeutung kommt der Tatsache zu, daß Anabasin und Nikotin mit den erwähnten Reagenzien keine unlöslichen, charakteristischen Verbindungen eingehen. Anderseits muß man darauf hinweisen, daß das Nikotin mit Goldbromwasserstoffsäure und mit Platinbromwasserstoffsäure ebenfalls Verbindungen bildet, die von sehr geringer Löslichkeit, allerdings mikrokristallin oder amorph und daher nur für eine eventuelle qualitative Untersuchung geeignet sind, aber nicht für einen mikrochemischen Nachweis.

Die Ergebnisse der beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß der mikrochemische Nachweis und die Unterscheidung der drei Alkaloide durchführbar ist. Man nützt einerseits die geringe Löslichkeit und anderseits die charakteristischen Kristallformen des Bromaurates und des Bromoplatinates des Anabasins und des Nikotyrins aus. Das Cadmiumbromid kann dann als charakteristisches Reagens für die Unterscheidung von Nikotin und Nikotyrin verwendet werden. In bezug auf Nikotin besteht auch die Möglichkeit, mit Rhodaniden zweiwertiger Metalle — vor allem des Kobalts — charakteristische und gut kristallisierte Verbindungen zu bilden.

Zusammenfassung

Das Problem des Nachweises von Anabasin und seiner Unterscheidung von den Alkaloiden Nikotin und Nikotyrin wurde untersucht. In der Goldbromwasserstoffsäure, Platinbromwasserstoffsäure, Wismutbromwasserstoffsäure und im Cadmiumbromid wurden Reagenzien gefunden, die für den Nachweis und die Unterscheidung dieser Alkaloide sehr gut geeignet sind.

Das Verhalten des Nikotins mit zahlreichen Reagenzien wurde eingehend untersucht. Einige der hierbei erhaltenen Verbindungen wurden beschrieben.

Summary

The problem of detecting anabasin and its differentiation from the alkaloids nicotine and nicotyrine was studied. Auribromhydric acid, bromoplatinic

acid, bromobismuthic acid and cadmium bromide were found to be reagents suitable for the detection and differentiation of these alkaloids.

An extended study was made of the behavior of nicotine toward numerous reagents. Some of the compounds obtained in this investigation are described.

Résumé

Etude du problème de l'identification de l'anabasine et de sa différenciation des alcaloïdes nicotine et nicotyrine. On a constaté que les acides aurichlorhydrique, platibromhydrique, bismuthobromhydrique, et le bromure de cadmium étaient des réactifs convenant parfaitement à l'identification et la différenciation de ces alcaloïdes. Le comportement de la nicotine en présence de nombreux réactifs a été soigneusement étudié. L'auteur décrit les combinaisons obtenues lors de ces réactions.

Literatur

[1] *A. Orechoff*, C. r. acad. sci., Paris **189**, 945 (1929).
[2] *A. Sadykov* und *G. Lazurevski*, J. Gen. Chem. USSR **13**, 319 (1943); *A. Orechoff* und *G. Menschikoff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 234 (1932).
[3] *C. R. Smith*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 959 (1935).
[4] *A. Orechoff* und *G. Menschikoff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 266 (1931).
[5] *A. Wenusch* und *R. Schöller*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1344 (1934).
[6] *C. Smith*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 397 (1932).
[7] U. S. Dept. Agric. Bur. Entom. Plant. E. 636 (1945).
[8] *S. A. Katz*, Z. analyt. Chem. **108**, 408 (1937).
[9] *L. Feinstein* und *E. T. McCabe*, Analyt. Chemistry **23**, 385 (1951).
[10] *E. Wegner*, Naturwiss. **40**, 580 (1933).
[11] *J. J. Willaman*, Ind. Eng. Chem. **44**, 270 (1952).
[12] *S. Burkat*, Pharmaz. I. (russ.) **1937**, 228; zitiert nach Chem. Abstr. **32**, 3905 (1938).
[13] *M. D. Schaikowa*, Pharmaz. u. Pharmakol. (russ.) **1938**, Nr. 3, 10; zitiert nach Chem. Zbl. **1938**, II, 4285.
[14] *M. E. Zerbey*, *M. T. Orinick* und *M. L. Willard*, Mikrochem. **21**, 171 (1937).
[15] *F. Pavelka*, Microanalisi. I. Inorganica qualitativa. Firenze: Cya. 1954.
[16] *G. Capelli*, Ann. chim. applicata **14**, 254 (1924).
[17] *G. Cavicchi*, Mikrochem. **36/37**, 1015 (1951).
[18] *G. Sandri*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 248.
[19] *G. Sandri*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 540.
[20] *A. Wenusch*, Biochem. Z. **275**, 261 (1935).
[21] *E. Späth* und *F. Kesztler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2450 (1937).
[22] *A. Cahours* und *A. Etard*, Bull. soc. chim. France **34**, Teil 2, 449 (1880).

From the Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto, Kyoto, Japan

Modified Dumàs Nitrogen Determination: The Correct Temperature for the Reduced Copper

(Studies in Organic Micro-analysis, Part XX)

By

Keiichiro Hozumi and **Sachiko Amako**

With 12 Figures

(Received July 9, 1958)

The reduced copper packed in the combustion tube plays a very important part in the performance of a *Dumas* nitrogen determination; for example, it eliminates the free oxygen and reduces the oxides of nitrogen to free nitrogen. However, at the temperature required for these reactions, it has been suggested that a considerable amount of alkali-insoluble gas is liberated through the contact of carbon dioxide and reduced copper. *Pregl*[1] therefore recommended packing the cupric oxide at the end of combustion tube to prevent this source of error, particularly pointing out the necessity for locating this final cupric oxide layer at the lower temperature zone of the combustion furnace (in practice, this condition is attained by pushing about 3 cm of the end of the combustion tube out of the furnace).

Mitsui[2] reported in 1953 a few investigations on the thermochemical equilibria between carbon dioxide and cupric oxide or reduced copper, including the following equations:

in the cupric oxide layer;

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + {}^1/_2\, O_2 \qquad (1)$$

$$CO + 2\,CuO \rightarrow CO_2 + Cu_2O \qquad (2)$$

$$\therefore\ CO_2 + 2\,CuO \rightarrow CO_2 + Cu_2O + {}^1/_2\, O_2 \qquad (3)$$

in the reduced copper layer;

$$CO_2 \rightleftharpoons CO + {}^1/_2\, O_2 \qquad (1)$$

$${}^1/_2\, O_2 + 2\,Cu \rightarrow Cu_2O \qquad (4)$$

$$\therefore\ CO_2 + 2\,Cu \rightarrow Cu_2O + CO \qquad (5)$$

Although even at the recommended operating temperature of 750 to 800° C the equilibrium coefficient $[CO]^2 \cdot [O_2]/[CO_2]^2$ seems to be quite small, the equilibrium of Eq. (1) moves appreciably from left to right to restore the value of the original equilibrium coefficient when one of the dissociated components, *i. e.*, carbon monoxide or oxygen, is eliminated by Eq. (2) or (4) respectively. Thus alkali-insoluble gases such as oxygen and carbon monoxide are liberated in the cupric oxide and reduced copper layer respectively, both resulting in the formation of cuprous oxide as shown in Eq. (3) and (5).

It is well known that the carbon monoxide liberated from reduced copper may be oxidized completely to carbon dioxide by the cupric oxide packed, as recommended by *Pregl*, at the end of combustion tube. However in spite of the fact that one end of this final cupric oxide layer near the reduced copper may be heated sufficiently to liberate oxygen according to Eq. (3), it is difficult to understand why no observable oxygen is found in the azotometer.

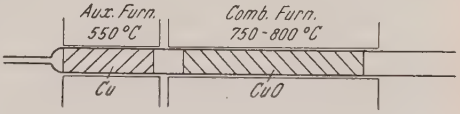


Fig. 1. *Mitsui*'s tube filling

Mitsui[3] solved this problem by the quantitative determination of commercially available *Merck*'s wire-form cupric oxide, confirming that it contains 75% cuprous oxide and trace of reduced copper which will absorb oxygen at the lower temperature of 400–600° C. Consequently the success of *Pregl*'s filling seems to be attributable to the action of these impurities, and the user of pure cupric oxide prepared by dehydration of cupric hydroxide will probably find the analysis fail unless the entire final cupric oxide layer is maintained below 600° C.

Arising from these considerations, *Mitsui* proposed a new tube filling shown in Fig. 1, and also suggested the installation of an auxiliary small furnace for the reduced copper, to be maintained at about 550° C. Thereby no observable quantity of carbon monoxide was liberated while the free oxygen or oxides of nitrogen appeared to be completely absorbed or reduced to nitrogen.

Although it was recognized that this tube filling performs excellently with the modified apparatus described below, the present authors have carried out a further investigation on the correct temperature range for reduced copper, taking into account the possible variation of temperature caused by unexpected fluctuations of the supply voltage or by lack of uniformity of the internal temperature distribution of the auxiliary furnace. If the temperature of reduced copper could be shown to have a wider latitude, the temperature control and design of furnace would naturally become much easier.

Apparatus

A modified apparatus was constructed as shown in Fig. 2. A solid carbon dioxide container supplies a steady flow of carbon dioxide to the combustion system controlled by a needle valve pressure regulator

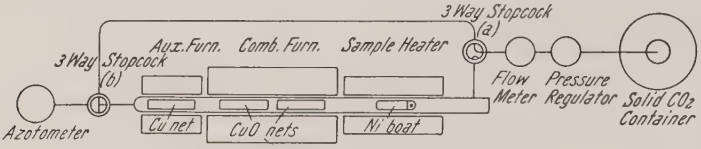


Fig. 2. Diagramatic view of modified apparatus

followed by a flow meter. This location of the flow control system before the combustion tube offers some advantages compared with the conventional micro stopcock or needle valve situated after the combustion tube[4]. 1. Even when the mouth of the combustion tube is opened, the constancy of the gas flow rate will not vary greatly; 2. the back flow of sample vapour caused by the sudden vaporization will hardly take place due to the greater opportunity for

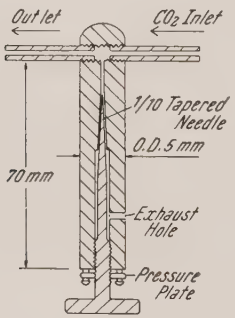


Fig. 3. Pressure regulator

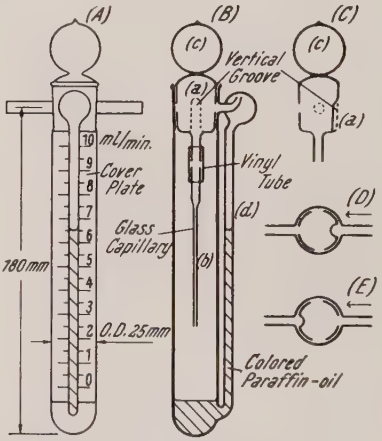


Fig. 4. Direct reading flow meter

the combustion gas to move towards the azotometer; 3. the condensed water from the combustion gas will not interfere the stable flow rate, since no micro stopcock or needle valve is inserted between azotometer and combustion tube.

1. *Carbon dioxide generator:* A 2.5-litre *Dewar* flask containing 2 kg solid carbon dioxide provided a constant flow rate for 11 days. Pressure regulation was achieved by the metal needle valve shown in Fig. 3.

2. *Gas flow-meter:* A new type of direct-reading flow-meter[5] shown in Fig. 4 was used. The gas is introduced into the main body through

the vertical groove (*a*) and is forced to pass upward through the glass capillary tube (*b*) fitted to the rotary stopcock (*c*). Since the inside

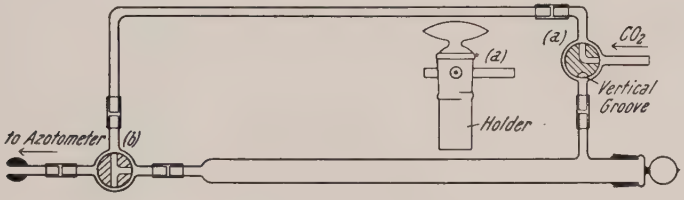


Fig. 5. Back sweeping system

of stopcock (*c*) communicates both with the outlet side-arm and the indicating side-tube (*d*), the flow-rate may be read directly from the height of the indicator liquid in (*d*), which is exactly proportional to the flow-rate in the capillary (*b*) according to *Poiseuille*'s law. The stopcock shown in (*D*) may be turned through 180° to (*E*), in order to replace the air by pure carbon dioxide, *i.e.* the carbon dioxide flushes through the side-tube (*d*) downward and bubbles into the main body; the air is then easily exhausted from the vertical groove.

3. *Back sweeping system: Gysel*'s[6] principle was applied. For the simplification of the sweeping performance, a new three-way stopcock (*a*) as shown in Fig. 5 was designed allowing rapid reversal of the flow direction of carbon dioxide in the combustion tube.

4. *Combustion tube filling:* Two cupric oxide and one reduced copper net-rolls were used. The former were obtained by the heating of 7-cm long, 25-mesh copper net-rolls at 900° C for several hours, and the latter by hydrogen reduction of a cupric oxide net-roll.

5. *Azotometer: Stehr*'s[7] ball and socket azotometer was used with some modifications. *Mitsui*[8] previously suggested marking the zero level of the calibration at the middle of constricted part as shown in Fig. 6, and adjusting the upper meniscus of nitrogen gas exactly to the zero mark before reading the volume.

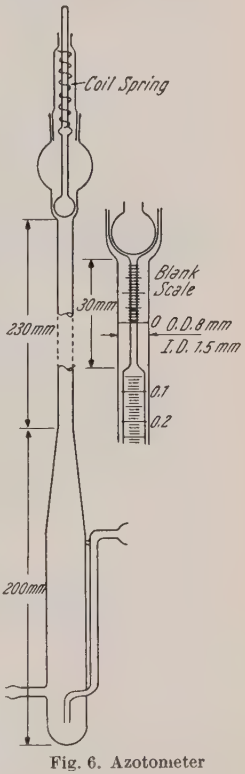


Fig. 6. Azotometer

To this a further modification was proposed by the present authors in which a 1-mm division scale is marked upward from the original zero mark: this is called the "blank scale". Since the blank value can

not be estimated exactly by the conventional azotometer, it was usually included in the total correction factor, assuming it to be constant. However, as a matter of fact, it occasionally varies between 0.002 to 0.006 ml, for example after the renewal of the gas generator or the combustion tube filling. This blank scale helps to eliminate such interference.

The blank value must be measured by this "blank scale", adjusting the lower meniscus on the zero mark as shown in Fig. 6. After the blank value is noted as a number of divisions, the volume of the nitrogen gas

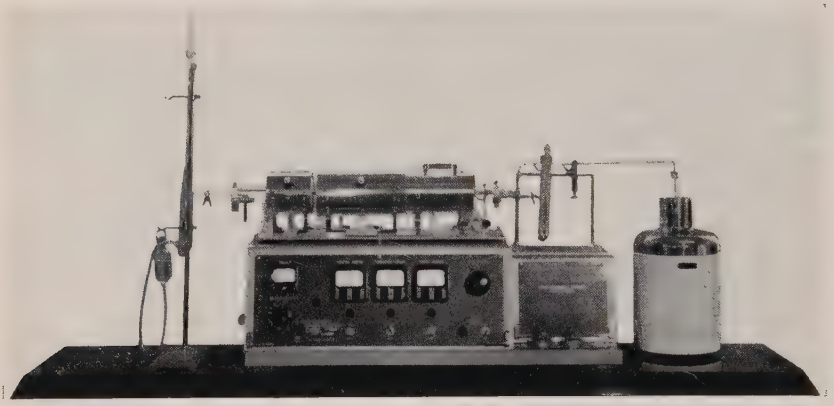


Fig. 7. Whole assembly of Dumas nitrogen determination

derived from the analysed samples is read after adjusting the upper meniscus to the corresponding mark of the blank scale (usually 3–5 divisions higher than the zero mark). Thus, the nitrogen gas volumes can be more accurately measured, automatically eliminating the blank value.

Method of Analysis

The whole apparatus is shown in Fig. 7. The inside of the flowmeter must first be swept by pure carbon dioxide. Then a carbon dioxide back flow of 6–7 ml/min is supplied to the combustion system. The combustion furnace and the auxiliary furnace are heated from a 100-volt supply and the respective temperatures reach about 750–800° C and 550° C in 30–40 minutes. After the sample is weighed in a nickel boat, approximately 100–150 mg of cobaltic oxide powder[5, 9] is added (estimation by eye) and the boat is inserted in the combustion tube; the back sweeping is continued for about 3 minutes. When this is completed, both three-way stopcocks are turned 90° to the right, leading the carbon dioxide flow to the azotometer. The flow rate is adjusted to about 5 ml/min by

shifting the hanger of the levelling valve slightly. The sample heater is then switched on, and is controlled by the automatic electric regulation so that its internal temperature rises steadily at first to 900° C; heating is continued to maintain this temperature for about 10 minutes. The standard temperature-time characteristics of the authors' apparatus are shown in Fig. 8.

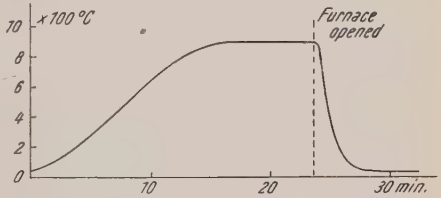


Fig. 8. Temperatur-time characteristic of sample heater

When the heating of the sample is completed, the sample heater is opened into two parts by means of a hinge action as shown in Fig. 9. Since the combustion tube is then perfectly insulated from the furnace, extra-rapid cooling is possible. This helps to shorten the waiting time for the insertion of next sample.

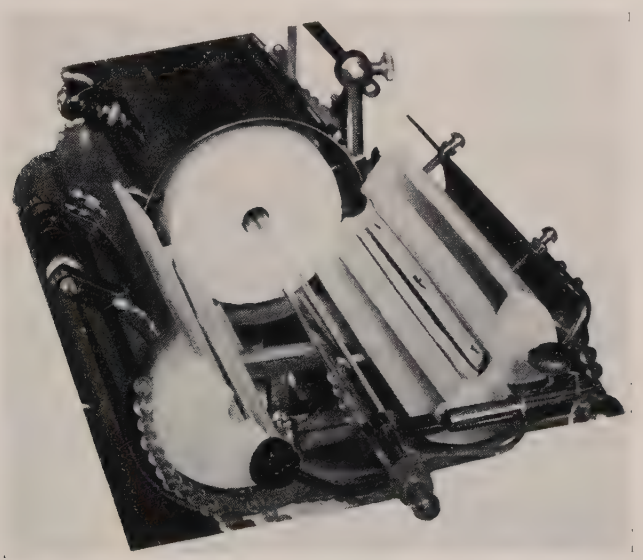


Fig. 9. Sample heater

At the 30th minute the stopcocks are turned 90° to the left and the next sample is inserted in the combustion tube in preparation for the next analysis. Then the azotometer is disconnected from the combustion system and another azotometer is connected.

The reading of the azotometer must be carried out after 15 minutes. The collected nitrogen gas is lowered by opening of the upper spherical

glass stopper slightly to adjust its upper meniscus to the line of the blank scale indicated by the estimation of the blank value. Then the lower meniscus is read as the volume of nitrogen excluding the blank value.

The actual volume of nitrogen V ml is calculated as:

$$V = v \cdot f$$

where v is the reading of azotometer and f is the correction factor previously calculated by *Mitsui*[8] (Table I) which summarized three components of error: 1. linear expansion of the mercury barometer, 2. vapour pressure of potassium hydroxide solution and 3. liquid film on the inside wall of the azotometer.

Table I. Summarized Correction Factor f at Various Temperatures

Temp. °C		Temp. °C	f	Temp. °C	f
6	0.9907	18	0.9853	30	0.9771
8	9899	20	9841	32	9753
10	9891	22	9829	34	9734
12	9882	24	9817	36	9713
14	9872	26	9803	38	9690
16	9863	28	9788	40	9665

Nitrogen content is therefore calculated as:

$$N\% = \frac{V \cdot (\text{weight of 1 ml nitrogen})}{\text{weight of sample}} \cdot 100.$$

The Proper Temperature Range for Reduced Copper

Since the reduced copper should have complete efficiency for 1. elimination of free oxygen, 2. prevention of liberation of carbon monoxide according to Eq. (5) and 3. reduction of oxides of nitrogen to free nitrogen, the operating temperature of reduced copper must be kept within a certain range determined by the lowest limit of 1., 3. and the highest limit of 2.

1. Elimination of Free Oxygen

The liberation of free oxygen in the combustion tube may arise either from the burning of the sample or from thermal interaction of cupric oxide with carbon dioxide as represented in Eq. (3); but it arises mainly from the thermal decomposition of the cobaltic oxide added in the sample boat[5,9]. The following experiments were therefore carried out, 100 mg cobaltic oxide in the nickel boat being the source of oxygen.

The combustion furnace was kept at 750–800° C, with the auxiliary furnace at its recommended operating temperature of 550° C[2]. The carbon dioxide flow of 5 ml/min was continued for 30 minutes to give

a fundamental blank value. The blank value thus obtained was 5 on the blank scale. The readings of the azotometer listed hereafter are therefore the values corrected by this fundamental blank value.

For testing the elimination of free oxygen, the reduced copper was kept at the various temperatures while the cobaltic oxide was heated in the sample heater in the usual manner. The results in Table II were obtained.

Table II. Absorptive Efficiency for Oxygen at Various Temperatures of Reduced Copper

Test No.	Temperatures of Reduced Copper °C	Readings of Azotometer ml
1	550	+ 0.001
2	450	± 0.000
3	350	+ 0.018
4	250	+ 1.431
5	250*	+ 0.296
6	250	+ 1.211
7	350*	± 0.000
8	400	— 0.001
9	500	± 0.000
10	600	± 0.000

* Carried out immediately after hydrogen reduction.

According to *Hozumi* and *Kinoshita*[9], the oxygen liberated from 100 mg of cobaltic oxide should be of the order of 4–5 ml; but no observable increase of blank value was found in the azotometer at either 550° or 450° C. When the temperature was lowered to 350° C, a little oxygen began to pass over and at 250° C, much oxygen was observed. Although the activity of the reduced copper was somewhat revived by hydrogen reduction just before test No. 5, the following test, No. 6, again showed the same fault as test No. 4.

The reduced copper was again re-activated by hydrogen and further tests, No. 7–10, were carried out. From these results it was concluded that the lowest safety limit for the temperature of reduced copper is 400° C.

2. Prevention of Carbon Monoxide Liberation

Further experiments were carried out to determine the critical temperature of reduced copper above which the liberation of carbon monoxide becomes conspicuous. Results are shown in Table III.

The upper limit for reduced copper was thus indicated to be 600° C; above this limit, good micro bubbles were never observed in the azotometer.

Table III. Liberation of Carbon Monoxide at Various Temperatures of Reduced Copper

Test No.	Temperatures of Reduced Copper °C	Readings of Azotometer ml
1	550	± 0.000
2	600	+ 0.001
3	650	+ 0.009
4	650	+ 0.009
5	600	± 0.000
6	550	— 0.001

3. Reduction of Oxides of Nitrogen

The oxides of nitrogen emerging from the combustion furnace are believed to include three components, *i. e.* nitrous oxide, nitric oxide and nitrogen dioxide; the nitrous oxide is probably almost completely

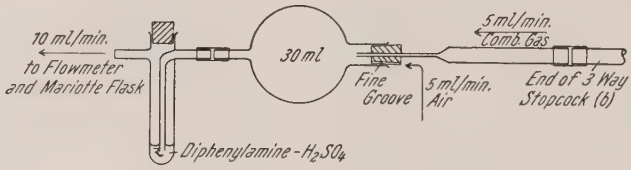


Fig. 10. Detection of oxides of nitrogen

decomposed by the high temperature of the combustion furnace and even if it appeared in azotometer, no analytical error could arise from it since it is insoluble in alkali and occupies the same volume as free nitrogen.

Either nitric oxide or nitrogen dioxide will cause erroneous results unless complete reduction is achieved; the former produces a positive error, occupying twice the volume of the corresponding free nitrogen; the latter produces a negative error due to its high solubility in alkali solution.

To determine the temperature of complete reduction of these oxides of nitrogen, the following investigation was carried out utilizing the apparatus shown in Fig. 10.

The combustion gas is injected into the 30-ml mixing chamber and thereby mixed with air drawn through a fine groove engraved on the side face of rubber stopper. Since the flow-rate of the combustion gas is maintained at 5 ml/min and the Mariotte flask is adjusted to draw gas at the rate of 10 ml/min, the air drawn through the groove is 5 ml/min. With this the nitric oxide could be oxidized completely to nitrogen dioxide. Both nitric oxide and nitrogen dioxide escaping through

the reduced copper due to incomplete reduction will be sensitively detected by the following indicator of diphenylamine-sulphuric acid solution.

Table IV. Reducing Efficiency for Oxides of Nitrogen at Various Temperatures of Reduced Copper

Test No.	Temperatures of Reduced Copper °C	Indication of Nitrogen Dioxide
1	400	++++
2	450	++
3	500	+
4	550	+ (?)
5	600	—
6	600	—
7	550	+ (?)
8	500	+
9	450	++
10	400	++++

Successive combustion of 3.5 ± 0.1 mg dinitrophenol were carried out in the ordinary manner, but changing the temperature of the reduced copper. The results are shown in Table IV.

The complete reduction thus seems to be attained only at a temperature of 600° C or over; when decreased to 550° C, a faint sign of incomplete reduction appeared in the form of a thin blue ring around the inside wall of the bubbling tube. At 500° C, the indicator liquid was slightly coloured pale blue and at 400° C a dark bluish precipitate formed.

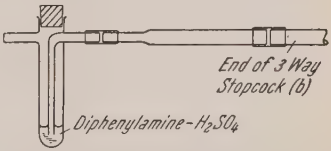


Fig. 11. Detection of nitrogen dioxide

These results are somewhat inconsistent with the fact that the practical A. both nitric oxide and nitrogen dioxide, appear in the azotometer, the operating temperature for reduced copper is recommended as about 550° C and that even when decreased to 500° C, due to unexpected fluctuation of the supply voltage, good analytical results are still obtained in our laboratory. The reason is believed to arise from one of two sources: positive and negative errors compensating each other or B. since nitrogen dioxide is easily decomposed to nitric oxide by the high temperature of the combustion furnace, only nitric oxide emerged from the combustion tube, but the indicator of Fig. 10 was so sensitive that the amount of nitric oxide, detected as pale blue, hardly interfered with the practical analytical results.

The present authors therefore investigated the nature of the components of these oxides of nitrogen using the apparatus shown in Fig. 11.

As the indicator tube is filled with pure carbon dioxide flow, no bluish coloration will be observed unless the combustion gas contains nitrogen dioxide. The results are shown in Table V.

Table V. Detection of Nitrogen Dioxide in Combustion Gas at Various Temperatures of Reduced Copper

Test No.	Temperatures of Reduced Copper °C	Indication of Nitrogen Dioxide
1	600	—
2	550	—
3	500	—
4	450	—
5	400	—
6	350	—

These results showed complete absence of nitrogen dioxide, thus confirming that nitric oxide is the only oxide of nitrogen which will appear in the azotometer following incomplete reduction. Also it may be concluded that incomplete reduction of oxides of nitrogen can cause only a positive analytical error.

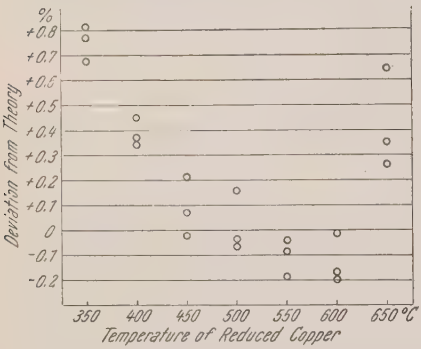


Fig. 12. Distribution figure of analytical results at various temperatures of reduced copper

A distribution figure of analytical results on 3.5 ± 0.1 mg dinitrophenol on changing the temperature of the reduced copper is shown in Fig. 12. The figure is apparently divided into three groups according to the temperature of the reduced copper; 1. over 650° C, where large positive errors are observed due to the formation of carbon monoxide, 2. from 450°–600° C, which seems to be the practical operating temperature, 3. below 400° C, where positive errors again increase due to the production of nitric oxide.

Close examination of group 2 discloses a slight inclination to rather high analytical results at 450–500° C compared to those obtained at 550–600° C. This confirms point B that inperceptible incomplete reduction of nitric oxide occurs at 450–500° C. Although these differences are quite insignificant for practical work, the correct temperature of the reduced copper may be specified as 550–600° C in which range complete reduction of nitric oxide is attained. The internal temperature

distribution of the auxiliary furnace for heating reduced copper should be as uniform as possible, and the supply voltage must be kept within $\pm$ 5 volt to maintain the recommended range of temperature.

Summary

The proper temperature range for reduced copper packed at the end of the combustion tube as previously proposed by *Mitsui* has been investigated, utilizing an improved apparatus for *Dumas* nitrogen determination. Since the reduced copper liberates carbon monoxide by thermal interaction with carbon dioxide above 650° C and incomplete reduction of the oxides of nitrogen occurs below 500° C, it is concluded that the proper temperature for the reduced copper should be in the range 550–600° C. The only oxide of nitrogen found to emerge from the reduced copper because of incomplete reduction is nitric oxide, which might appear in the azotometer causing positive errors.

Zusammenfassung

Das kürzlich von *Mitsui* als geeignet vorgeschlagene Temperaturbereich für das reduzierte Kupfer am Ende des Verbrennungsrohres wurde mit einer verbesserten Apparatur zur Stickstoffbestimmung nach *Dumas* untersucht. Da reduziertes Kupfer oberhalb 650° C aus Kohlendioxyd Kohlenmonoxyd bildet und unterhalb 500° C Stickstoffoxyde unvollständig reduziert, ergibt sich als geeignetes Temperaturbereich 550 bis 600° C. Als einziges, auf Grund unvollständiger Reduktion durch reduziertes Kupfer gebildetes Oxyd des Stickstoffes wurde Stickstoffmonoxyd gefunden, das im Azotometer zu positiven Fehlern führen könnte.

Résumé

Les auteurs ont effectué des recherches sur les limites correctes de la température à laquelle doit être porté le cuivre réduit disposé en fin de remplissage du tube à combustion comme l'a proposé antérieurement *Mitsui*; à cette fin ils ont utilisé un appareil de *Dumas* amélioré pour le dosage de l'azote. Le cuivre réduit donnant naissance à de l'oxyde de carbone par interaction thermique avec l'anhydride carbonique au-dessus de 650° C tandis qu'une réduction incomplète des oxydes de l'azote se produit au-dessous de 500° C, il en résulte que la température correcte du cuivre réduit doit être comprise entre 550 et 600° C. Le seul oxyde de l'azote qui a été décelé à l'extrémité du remplissage de cuivre réduit, du fait d'une réduction incomplète, est l'oxyde azotique qui peut se dégager dans l'azotomètre en donnant lieu à des erreurs positives.

References

[1] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. Berlin: J. Springer. 1930.

[2] *T. Mitsui*, Japan Analyst 2, 117 (1953).

[3] *T. Mitsui* and *A. Nishimura*, Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Univ., Japan **17**, 13 (1955).

[4] *C. L. Ogg*, J. Assoc. Off. Agric. Chemists. **36**, 344 (1953).

[5] *K. Hozumi*, *K. Imaeda* and *S. Kinoshita*, J. Pharmaceutic. Soc., Japan **76**, 1161 (1956).

[6] *H. Gysel*, Helv. Chim. Acta, **22**, 1088 (1939).

[7] *E. Stehr*, Analyt. Chemistry **18**, 513 (1946).

[8] *T. Mitsui*, Bull. Res. Inst. Food Science, Kyoto Univ., Japan **11**, 24 (1953).

[9] *K. Hozumi* and *S. Kinoshita*, J. Pharmaceutic. Soc., Japan **76**, 1157 (1956).

Pharmakologisches Institut der Universität Gotenburg

Spektrophotometrische Mikrobestimmung von Kalium und Natrium

Von

Fritz Kreisky*

(Eingegangen am 10. Juli 1958)

Da in späteren Untersuchungen mit Gewebeteilen gearbeitet werden soll, die 0,002 bis 0,003 mVal Kalium und Natrium enthalten, wurden Methoden ausgearbeitet, um 10 bis 15% dieser Mengen in Gegenwart beider Alkaliionen und den in Geweben sonst üblichen Ionen erfassen zu können.

Die bisher üblichen kolorimetrischen Methoden[1,3,4] arbeiten teils mit dem Pulfrichphotometer oder anderen Kolorimetern, teils bei anderen Wellenlängen[8,9] und eignen sich nicht, die nun in Frage kommenden Mengen genau zu bestimmen.

Kalium wurde nach entsprechenden Modifikationen der Methode von *Cameron, Failyer*[3] und *B. Norberg*[2] als Chloroplatinat gefällt und nach der Umwandlung in Jodoplatinat auf dem Extinktionsplateau zwischen 498 und 488 nm bei 496 nm im Hilger-Spektrophotometer bestimmt.

Natrium wurde als Natriumzinkuranylacetat gefällt, wobei die älteren Methoden[4–7] entsprechend abgeändert werden mußten. Das ausgefällte Acetat wurde einer Anregung von *Jendrassik* und *Halász*[4] entsprechend in Natriumzitrat gelöst und spektrophotometrisch bestimmt.

Die von diesen Autoren vorgeschriebene 20%ige Natriumzitratlösung gab jedoch bei den angegebenen Wellenlängen zwischen 420 und 440 nm eine zu geringe Absorption. In dem vorher nicht untersuchten ultravioletten Gebiete war die Absorption auch bei den vorliegenden Konzentrationen bedeutend, wenn man sie auf dem Plateaumaximum bei 224 und 244 nm mißt. Zu beiden Seiten dieses Plateaus fallen die Werte schnell ab. Es erwies sich jedoch, daß die Eigenabsorption der 20%igen Natriumzitratlösung so stark ist, daß sie die Extinktion des Natrium-

* Derzeit Gotenburg N, Timgatan 2, Schweden.

zinkuranylacetates teilweise überdeckt. Hierdurch wurde der Ausschlag am Spektrophotometer zu gering. Verwendet man 0,4%ige Natriumzitratlösung, so ist die Eigenabsorption nicht mehr störend, wenn auch die Extinktion etwas schwächer ist. Man kann auch 1%ige Natriumcarbonatlösung verwenden, doch ist damit die Extinktion noch etwas schwächer. Außer bei den stärksten Konzentrationen sind die Lösungen vollkommen farblos.

Obwohl bereits andere Autoren[4,5] darauf hingewiesen hatten, daß die beiden Reaktionen von einem jeweiligen Überschuß des anderen Ions nicht gestört werden, wurde dies nochmals überprüft und dabei gefunden, daß ein zehnfacher Überschuß an Kalium- bzw. Natriumchlorid nicht stört, wenn man bei Zimmertemperatur arbeitet[10,11].

Es ist von Bedeutung, daß nur redest. Wasser verwendet wird, das mindestens 24 Stunden in resistenten Glasgefäßen mit eingeschliffenen Stopfen gestanden ist. Polyäthylengefäße, die im Laufe der Arbeit versucht wurden, erwiesen sich nicht als zweckdienlich.

Die Reaktionen sind lichtempfindlich und es muß daher bei gedämpftem künstlichem Licht gearbeitet werden.

Kaliumbestimmung

Lösungen

1. Standardlösung. 1,0000 g getrocknetes Kaliumchlorid p. a. wird in doppelt dest. Wasser in einem 500-ml-Meßkolben gelöst. Davon wird zur Standardisierung und für Vergleichsbestimmungen eine solche Menge in 0,01-n HCl gelöst, daß 1 ml zwischen 8 und 80 μg Kaliumchlorid enthält. Diese Lösungen sind ungefähr 14 Tage haltbar.

2. 5%ige Platinchlorwasserstoffsäure p. a. wird im Kühlschrank in einer braunen Flasche verwahrt. Sie darf keinen höheren Blindwert als 1 μg Kaliumchlorid/0,1 ml ergeben.

3. n Salzsäure. 20 ml konz. Salzsäure werden mit 230 ml doppelt dest. Wasser versetzt und mindestens 24 Stunden stehen gelassen.

4. 5%ige Kaliumjodidlösung. 5 g Kaliumjodid p. a. (frei von elementarem Jod) werden in 100 ml doppelt dest. Wasser gelöst.

5. Blanklösung. 5 ml n HCl werden mit 0,5 ml 5%iger Kaliumjodidlösung in einer Eprouvette mit eingeschliffenem Glasstopfen versetzt. Nach 4 Stunden Stehen im Dunkeln kann sie als Vergleichslösung verwendet werden. Sie darf da nur eine ganz schwache Gelbfärbung zeigen und dient gleichzeitig als Probe für die Verwendbarkeit der Lösungen 3 und 4.

6. Absol. Alkohol p. a.

Durchführung

In einem kalibrierten 15-ml-Zentrifugenröhrchen werden 8 bis 80 μg Kaliumchlorid in 0,01-n HCl (0,5 bis 1 ml) mit 0,1 ml 5%iger Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Dann wird bis zur völligen Trockenheit auf einem Wasserbad bei 90 bis 95° C eingedampft. Die Probe kann 1 bis 2 Stunden trocken auf dem Wasserbad stehen. Nach dem Abkühlen wird mit ungefähr 1 ml absol. Alkohol angefeuchtet und dann mit ungefähr 10 ml absol. Alkohol 20 Minuten lang bei 3500 Umdrehungen/min in einer Wifug-Winkelzentrifuge zentrifugiert. Nach dem Dekantieren wird einmal mit 7 ml und dann dreimal mit 5 ml absol. Alkohol je 12 bis 15 Minuten zentrifugiert. Nach dem letzten Dekantieren trocknet man das Zentrifugenrohr im Wasserbad bei 90 bis 95° C 12 bis 15 Minuten, so daß der Alkohol vollständig verdampft ist. Man versetzt hierauf die Probe mit ungefähr 6 ml n HCl und erwärmt 3 Minuten auf dem Wasserbad bei 90 bis 95° C. Die Lösung wird nun in einen 10-ml-Meßkolben übergeführt und das Zentrifugenröhrchen mit ungefähr 4 ml n HCl 1 Minute auf dem Wasserbad erwärmt. Auch dieser Anteil wird in den Meßkolben eingebracht. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke mit n HCl aufgefüllt. Am nächsten Morgen wird ein entsprechender Anteil, 0,5 bis 4 ml, aus dem 10-ml-Kolben in einen 5-ml-Meßkolben überpipettiert, so daß schließlich eine Konzentration von 0,6 bis 6 μg Kaliumchlorid/ml zu erwarten ist. Dann wird so viel n HCl zugegeben, daß der Meßkolben 4 ml Lösung enthält. Von nun an muß man bei gedämpftem künstlichem Licht arbeiten. Man fügt 0,5 ml 5%ige Kaliumjodidlösung hinzu, füllt bis zur Marke mit n HCl auf und läßt 4 Stunden im Dunkeln stehen. Gleichzeitig wird die Blanklösung angesetzt.

Man mißt bei 496 nm gegen die Blanklösung. Die Blindwerte der Platinchlorwasserstoffsäure können aus den Standardwerten errechnet werden, da die Absorption dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt. Man kann sie auch durch Zusatz von 0,1 ml Platinchlorwasserstoffsäure zu 0,01-n HCl oder zu einer entsprechenden Natriumchloridlösung bestimmen. Die Blindwerte müssen natürlich abgezogen werden, wenn man nicht eine Standardkurve verwendet. Der Fehler ist $\pm$ 5,5% bei 8 bis 16 μg Kaliumchlorid auf Grund der eventuellen Blindwerte der Platinchlorwasserstoffsäure und $\pm$ 2% zwischen 20 und 80 μg Kaliumchlorid.

Natriumbestimmung

Lösungen

1. Standardlösung: 1,0000 g getrocknetes Natriumchlorid p. a. wird in doppelt dest. Wasser in einem 500-ml-Meßkolben gelöst. Davon nimmt man die entsprechende Menge und verdünnt sie mit 0,01-n HCl, so daß

Konzentrationen von 8 bis 80 μg Natriumchlorid/ml erhalten werden. Diese Lösungen sind ungefähr 14 Tage haltbar.

2. Zinkuranylacetatlösung.

A. 7,7 g Uranylacetat · 2 H_2O werden in 40 ml doppelt dest. Wasser, das 1,4 ml Eisessig enthält, auf dem Wasserbad gelöst. Nachdem alles gelöst ist, wird die Lösung noch warm in einen 50-ml-Meßkolben eingebracht und auf 50 ml aufgefüllt.

B. 23,1 g Zinkacetat · 3 H_2O werden in 40 ml doppelt dest. Wasser, das 0,7 ml Eisessig enthält, auf dem Wasserbad gelöst. Nach dem Auflösen wird es noch warm in einen 50-ml-Meßkolben eingebracht und, wenn nötig, aufgefüllt.

Darauf werden die beiden Lösungen in einer braunen Jenaer Flasche mit Glasstopfen vereinigt und frühestens nach 24 Stunden durch eine Glassinternutsche filtriert. Man hüte sich, die Lösung unnötig dem Lichte auszusetzen. Man kontrolliere von Zeit zu Zeit, daß die Flasche keinen Niederschlag enthält, damit nichts davon in die Probe kommt.

3. 7%ige Trichloressigsäure. 7 g Trichloressigsäure werden in 100 ml doppelt dest. Wasser gelöst. Die Lösung wird im Eisschrank verwahrt.

4. Acetonwaschflüssigkeit. 7,5 ml der Zinkuranylacetatlösung werden mit 1,5 ml 5%iger Natriumchloridlösung und dann langsam mit 2,5 ml absol. Alkohol versetzt. Nach $^1/_2$ Stunde wird filtriert, fünfmal mit 95%igem Alkohol in kleinen Portionen auf der Glasfilternutsche gewaschen und dann ebensooft mit Äther. Zwischen jeder Waschung wird gründlich trocken gesaugt. Der Niederschlag wird in einen 500-ml-Kolben mit eingeschliffenem Stopfen gebracht und mit 500 ml Aceton p. a. versetzt. Die Lösung kann nach 24 Stunden verwendet werden und bleibt bei vorsichtigem Pipettieren klar. Sie muß im Dunkeln verwahrt werden.

5. 0,4%ige Natriumzitratlösung. Wird jeweils frisch aus 0,4 g Trinatriumzitrat · 5,5 H_2O in einem 100-ml-Meßkolben mit doppelt dest. Wasser hergestellt.

Durchführung

0,5 bis 1 ml 0,01-n salzsaure Probenlösung, die 6 bis 80 μg Natriumchlorid/ml enthält, wird in einem kalibrierten 15-ml-Zentrifugenrohr auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Nach dem Abkühlen wird mit 0,08 ml 7%iger Trichloressigsäure versetzt; von da an wird bei gedämpftem künstlichem Licht gearbeitet. Man setzt 1 ml Zinkuranylacetat zu und darauf 0,5 ml absol. Alkohol. Nun bringt man das Zentrifugenröhrchen in eine Schüttelvorrichtung und läßt es darin 2 bis 3 Stunden. Schließlich setzt man die Zentrifugenröhre in die Wifug-Zentrifuge, schließt diese und läßt sie darin bis zum nächsten Morgen, zentrifugiert 30 Minuten bei 3500 Umdrehungen/min, dekantiert und läßt auf ein Filterpapier abrinnen. Hierauf läßt man aus einer Pipette unter Um-

schwenken 5 ml Waschaceton zufließen und zentrifugiert 20 Minuten. Dies wiederholt man nach dem Dekantieren zweimal. Nach dem letzten Dekantieren wird bei 90 bis 95° C 12 Minuten getrocknet, so daß alles Aceton sicher entfernt ist. Nach dem Erkalten wird mit 6 ml 0,4%iger Natriumzitratlösung versetzt. Nach 2 Minuten führt man die Lösung in einen 10-ml-Meßkolben über und wäscht 1 Minute mit 4 ml Natriumzitratlösung nach, die mit dem ersten Teil vereinigt wird. Man füllt bis zur Marke mit Natriumzitratlösung. Nach $2^1/_2$ Stunden wird bei 244 nm/Spaltbreite 52 und 224 nm/Spaltbreite 62 in einem Hilger-Elektrospektrophotometer die Extinktion gemessen.

Die Absorption folgt dem Beerschen Gesetz innerhalb der gemessenen Konzentrationen (0,23 bis 3,2 μg Na/ml), doch zeigt die Apparatur bei Konzentrationen über 2,5 μg/ml eine gewisse Trägheit, wenn man bei 224 nm arbeitet. Die Absorption ist jedoch etwas höher und zuverlässiger bei dieser Wellenlänge. Die Genauigkeit der Bestimmung ist $\pm$ 1,5%.

Die Messungen werden gegen eine 0,4%ige Natriumzitratlösung vorgenommen, und es ist vorteilhaft, sie bei beiden Wellenlängen durchzuführen, da dies eine gute Kontrolle bedeutet.

Die Veraschung der Gewebeteile kann mit Salpetersäure[13,15] vorgenommen werden, doch ist dann darauf zu achten, daß sowohl ein Überschuß an Salpetersäure als auch Ammoniumionen vollständig entfernt werden.

Bei trockener Veraschung sind Platingefäße vorzuziehen, um eventuelle Auslösungen und Absorptionen an den Glasoberflächen zu vermeiden[14]. Dabei sollen auch möglichst niedere Temperaturen eingehalten werden[13], da NaCl ziemlich flüchtig ist.

Um eventuelle Verunreinigungen auszuschließen, wird die Verwendung von Glassinternutschen empfohlen.

Für die freundliche Förderung dieser Arbeit danke ich Laborator *Lennart Lundholm*, z. Z. Vorstand und Professor am Pharmakologischen Institut der Universität Gotenburg, herzlichst.

Zusammenfassung

Kalium wird als Kaliumjodoplatinat in Mengen von 4 bis 40 μg Kalium bei 496 nm im Elektrospektrophotometer bestimmt. Zwischen 4 und 8 μg Kalium ist die Genauigkeit $\pm$ 5,5% auf Grund der Eigenwerte der Platinchlorwasserstoffsäure, bei größeren Mengen Kalium beträgt die Genauigkeit 2%. Die Absorption erfolgt dem Beerschen Gesetz. Andere in Gewebeteilen vorkommende Ionen stören nicht.

Natrium wird als Natriumzinkuranylacetat in Mengen von 2,3 bis 32 μg Natrium in 0,4%iger Natriumzitratlösung bei 224 nm und 244 nm im Elektrospektrophotometer bestimmt. Die Absorption folgt innerhalb

der angegebenen Konzentrationen dem Beerschen Gesetz. Die Genauigkeit ist $\pm$ 1,5%. Andere in Gewebeteilen vorkommende Ionen stören nicht.

Summary

Potassium is determined in amounts from 4 to 40 mg K as potassium iodoplatinate at 496 nm in the electrospectrophotometer. Between 4 and 8 μg potassium, the accuracy is $\pm$ 5.5% on the basis of the specific weight of the chloroplatinic acid; with greater amounts of potassium the accuracy is 2%. The absorption obeys Beer's law. Other ions occuring in the tissues do not interfere.

Sodium is determined as sodium zinc uranyl acetate in amounts from 2.3 to 32 μg sodium in 0.4% sodium nitrate solution at 224 nm and 244 nm in the electrospectrophotometer. Within the stated concentrations, the absorption conforms to Beer's law. The accuracy is $\pm$ 1.3%. No interference is occasioned by other ions that may be in the tissues.

Résumé

Le potassium est dosé à l'électrospectrophotomètre, pour une longueur d'onde de 496 nm, sous forme d'iodoplatinate de potassium en quantités variant de 4 à 40 μg. Entre 4 et 8 μg de potassium la précision n'est que de $\pm$ 5,5% du fait de la valeur à blanc relative à l'acide platichlorhydrique; pour des quantités de potassium plus élevées la sensibilité est de l'ordre de 2%. L'absorption obéit à la loi de *Beer*. Les autres ions présents dans les tissus ne sont point gênants.

Le sodium est également dosé par électrospectrophotométrie, pour les longueurs d'onde de 224 nm et 244 nm, sous forme d'acétate d'uranyle de zinc et de sodium, pour des quantités de 2,3 à 32 μg de métal dans une solution de nitrate de sodium à 0,4%. Dans le domaine des concentrations indiquées l'absorption obéit à la loi de *Beer*. La précision est de $\pm$ 1,5%. Les autres ions présents dans les tissus ne gênent point.

Literatur

[1] *G. Charlot*, Dosage colorimétrique. Paris: Masson. 1952.
[2] *B. Norberg*, C. r. trav. laboratoires Carlsberg, Serie chim. **21**, 233 (1938).
[3] *F. Cameron*, J. Amer. Chem. Soc. **25**, 1603 (1903).
[4] *L. Jendrassik* und *M. Halász*, Biochem. Z. **298**, 74 (1938).
[5] *H. H. Barber* und *I. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1625 (1928).
[6] *S. McCance*, Biochem. J. **25**, 444 (1931).
[7] *A. P. Weinbach*, J. Biol. Chem. **110**, 95 (1935).
[8] *P. Menghi*, Minerva Pediatr. **1**, 303 (1949).
[9] *A. A. Albanese* und *M. Lein*, J. Lab. Clin. Med. **33**, 246 (1948).
[10] *G. C. H. Stone* und *J. W. Goldzieher*, J. Biol. Chem. **181**, 511 (1949).
[11] *R. L. Shirley* und *E. J. Benne*, J. Assoc. Offic. Agric. Chemists **32**, 280 (1940).
[12] *E. R. Caley* und *C. W. Foulk*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1664 (1929).
[13] *M. P. Grabbar*, Bull. soc. chim. biol. **11**, 58 (1929).
[14] *M. K. Carter* und *M. E. Greig*, J. Amer. Pharm. Assoc., Sci. Ed. **46**, 624 (1957).
[15] *E. Tschopp*, Helv. Chim. Acta **8**, 893 (1925).

École nationale supérieure de Chimie de Paris et Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne

Sur le chlorure de formyle

Par

Clément Duval et **Jean Lecomte**

(Reçu le 21 juillet 1958)

Un travail relativement récent sur les spectres d'absorption infrarouges des fluorures de formyle léger et lourd[6], nous engage à publier des essais exécutés il y a une douzaine d'années sur le chlorure de formyle.

On sait que ce corps de formule supposée H—COCl n'a jamais pu être isolé mais que son mélange constituant CO + ClH est parfois utilisé pour créer des aldéhydes cycliques. Son existence est admise dans ce mélange gazeux comme phase initiale de diverses réactions en chaîne.

La sensibilité des spectres d'absorption infrarouges nous a permis de mettre en évidence des édifices moléculaires qui avaient échappé aux chimistes, comme l'anhydride oxalique et les thiobicarbonates. C'est pourquoi, nous avons pensé que si le chlorure de formyle existait à l'état de traces minimes dans le mélange CO + ClH, nous pourrions caractériser la vibration de valence du groupement carbonyle CO située vers 1800 cm^{-1} tant en absorption qu'en diffusion Raman, c'est-à-dire, dans une région où l'oxyde de carbone et le gaz chlorhydrique sont transparents et où les chlorures d'acides homologues donnent, sous des épaisseurs très faibles, des spectres très nets décrits par l'un de nous[1] puis par divers auteurs[2–4]. L'expérience a été entre nos mains négative mais nous pensons devoir la publier tout de même à l'intention des savants qui étudient la cinétique chimique.

Partie expérimentale

Le mélange CO + ClH a volumes égaux a été obtenu à froid en faisant tomber goutte à goutte la chlorhydrine sulfurique dans l'acide formique anhydre suivant une réaction décrite par *Bert*[5]:

$$H—CO_2H + ClSO_3H \rightarrow CO + ClH + H_2SO_4.$$

Une prise d'essai reçue sur la cuve à mercure dans une éprouvette graduée, est traitée successivement par l'eau, puis par le chlorure cuivreux, en vue du dosage qui accuse un mélange formé à volumes égaux.

Ce mélange CO + ClH sert à remplir sous la pression atmosphérique un tube cylindrique de verre muni de deux robinets latéraux, fermé suivant les bases par deux plaques de chlorure de sodium polies et parfaitement lutées. Ce tube de 26 cm de long a une contenance de 395 cm^3. Bien desséché, privé d'air, renfermant tantôt une traînée de chlorure ferrique anhydre, tantôt une traînée de chlorure d'aluminium, tantôt aucun adjuvant, il est disposé devant la fente d'entrée d'un spectromètre infrarouge équipé avec un prisme de chlorure de sodium, puis avec un prisme de fluorure de lithium. Les spectrogrammes ne montrent que les bandes habituelles de la vapeur d'eau vers 6,65 μ et une bande très nette due au gaz chlorhydrique dans la région de 3,5 μ. L'absorption de l'oxyde de carbone se trouve confondue dans celle du gaz carbonique atmosphérique.

Résumé

Les auteurs n'ont pu mettre en évidence la bande d'absorption infrarouge du groupement CO vers 1800 cm^{-1} relative au chlorure de formyle hypothétique.

Zusammenfassung

Die der Carbonylgruppe im hypothetischen Formylchlorid zugehörige Absorptionsbande bei 1800 cm^{-1} ließ sich nicht nachweisen.

Summary

The authors have not been able to establish the infrared absorption band of the CO group in the neighborhood of 1800 cm^{-1} relative to the hypothetical formyl chloride.

Bibliographie

[1] *J. Lecomte*, Article ACIDE dans Dictionnaire de chimie théorique et industrielle de *C. Duval*. Paris. 1939. p. 106 et 107.

[2] *G. M. Barrow*, J. Physical Chem. **21**, 2008 (1953).

[3] *E. J. Hartwell, R. E. Richards* et *H. W. Thompson*, J. Chem. Soc. London **1948**, 1436.

[4] *R. S. Rasmussen* et *R. R. Brattain*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1073 (1949).

[5] *L. Bert*, C. r. acad. sci., Paris **221**, 29 (1945).

[6] *H. W. Morgan, P. A. Staats* et *J. H. Goldstein*, J. Physical Chem. **25**, 337 (1956).

Section for Coal and Tar Chemistry, Scientific and Research Department, S. A. Iron and Steel Industrial Corporation, Ltd., P. O. Box 450, Pretoria, South Africa

Aspects of Organic Analysis. VII*. Dust-Free Evaporation of Solutions for Crystallisations on a Small Scale

By

G. W. Perold

With 1 Figure

(Received July 24, 1958)

The evaporation or concentration of solutions, when crystallising small quantities of solids, is generally attained by blowing air over the surface of the heated liquid. This operation is exemplified in the Emich-Schneider procedure[1]. When working in Skau-type tubes[2] with small amounts of material, this procedure not only allows the collection of disturbing amounts of dust, but also encourages creeping of solute up to and over the rim of the tube.

Rigid exclusion of dust with prevention of creeping is readily obtained by the use of the apparatus, illustrated in Fig. 1, which has for some years already given excellent service in our laboratory.

The boiler, *A*, contains a liquid of suitable boiling point, whose vapours heat the central unit, *B*. This unit carries a truncated B 35 ground glass cone and also a well containing the Skau tube, *E*, in a few drops of liquid (usually water) for improved thermal contact. It also carries a reflux condenser on a side arm**. The dome, *C*, is provided with a cotton-wool filter and a vertical tube carrying the concentric tube unit, *D*. The latter slides over the vertical tube of *C* by means of a rubber sleeve as shown and is connected to a suction pump, using light rubber tubing.

The solution to be evaporated (1–4 ml), such as a fraction from a chromatographic separation or a solution otherwise obtained, is contained

* VI: Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 225.

** The condenser is here for reasons of clarity represented as co-planar with the remainder of the apparatus. In practice it is at the back of the assembly, *ABCD*.

in tube *E*. The tube unit, *D*, is positioned with the lower capillary tip of the tube immediately above the surface of the liquid. Air is drawn through the filter and *down* along the inner wall of tube *E*, so counteracting creeping. The capillary tip of *D* is continuously lowered to follow the falling level of the solution in *E* until the solution has either been sufficiently concentrated or has been dried completely. Fast and trouble-free evaporation is in this manner easily achieved.

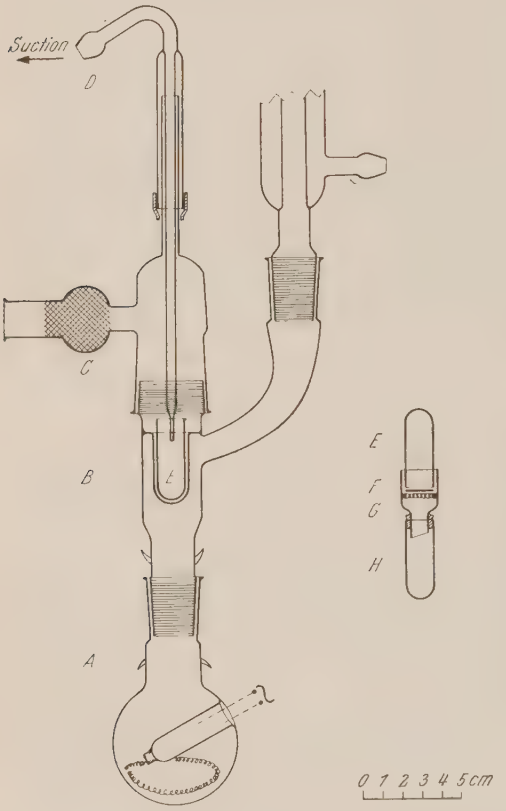


Fig. 1

For crystallisation, the dust-free residue is re-dissolved in the requisite amount of solvent and handled in the normal fashion[2]. The filter paper often used in separating the crystals is here usefully replaced by a Pyrex disc, *F*, resting on the fused-in perforated plate of a miniature Buchner funnel, *G* (Fig. 1). The funnel fits in a rubber sleeve in the receiving tube, *H*, which is identical with tube *E*. The assembly, *EFGH*, is held together with an external rubber band, protected in a cork liner and centrifuged in an angle-head centrifuge. The filtrate in *H* may then be subjected to the same operation once again. For very small amounts of material, when the dried residue is to be crystallised from a volume of less than 0.05 ml of solvent, the closed end of tube *E* may appropriately be fashioned to a conical or reduced cylindrical shape.

Acknowledgements

Thanks are due to Mr. *J. M. C. van Staden* for glass-blowing and to the Manager of this Department, Dr. *T. J. W. Jorden*, for permission to publish this contribution.

Summary

An apparatus is described which makes possible the dust-free evaporation, without creeping, of small volumes of solutions with a view to subsequent crystallisation of the solute.

Zusammenfassung

Eine Apparatur wird beschrieben, die es ermöglicht, kleine Volumina von Lösungen ohne Kriechen der Lösung staubfrei einzuengen, wenn anschließend der gelöste Stoff wieder kristallisiert werden soll.

Résumé

Description d'un appareil permettant l'évaporation de faibles volumes de solutions à l'abri de la poussière et sans ascension de sel en vue de faire décristalliser le soluté.

References

[1] *F. Schneider*, Qualitative Organic Microanalysis. New York: Wiley. 1946. p. 46.

[2] *A. A. Morton*, Laboratory Technique in Organic Chemistry. New York: McGraw-Hill Book Company. 1938. p. 178.

Research and Development Department, The Distillers Company, Ltd., Epsom, Surrey, England

The Titrimetric Micro Determination of Sulphate Using Lead Nitrate as Titrant and Dithizone as Indicator

By

D. C. White

(Received August 1, 1958)

Introduction

The method reported by *Archer*[1] as a general procedure for the titrimetric determination of sulphate, using lead nitrate as titrant and dithizone as indicator, having been in use for both the evaluation of sulphate solutions and the determination of sulphur in organic compounds, appeared to offer a very promising method for the micro determination of sulphur in organic compounds with a simple titrimetric finish.

Accordingly the titration procedure was closely examined to establish the optimum conditions for the highest accuracy, the precision attainable over the micro range, and the effect of foreign ions. This titration procedure was then applied to the micro determination of sulphur in organic compounds after oxidation with nitric acid. The result is a method capable of excellent precision and of immediate application to a submilligram scale. It has been in use as the standard procedure in this laboratory for over a year and has proved very reliable and satisfactory.

Part 1

Titration Procedure

The method depends on the fact that lead sulphate is virtually insoluble in water-acetone mixtures. If lead nitrate solution is added to a weakly acid water-acetone solution containing sulphate ions, to which a little dithizone has been added, the colour of the solution will not change from the green colour of dithizone to the red colour of lead dithizonate until an excess of lead over sulphate is present.

Halogens and phosphate, among the common anions, interfere but are readily removed, the first by evaporation with nitric acid and the second by precipitation as the magnesium ammonium salt. Heavy metal cations interfere but are readily removed with an ion-exchange resin.

Reagents

A. Lead Nitrate, 0.01 N

This may be prepared from lead nitrate of analytical reagent quality or from pure metallic lead. There is no easy way of checking the purity of the salt used, and a really accurate standard solution of lead nitrate should be made by dissolving pure metallic lead in 2 *N* nitric acid, evaporating the solution to dryness on a water-bath and dissolving the salt in distilled water. A stock 0.1 *N* solution may be prepared from which the 0.01 *N* solution is freshly made up as required. The diluted solution should not be more acid than corresponds to the green colour of bromophenol blue.

B. Acetone/Acetic Acid

A 0.5 per cent *w/v* solution of acetic acid in acetone is made by addition of glacial acecic acid to pure acetone. The acetone used must be free from all but the smallest traces of heavy metals. Contaminated acetone should be distilled. The presence of trace metal impurities is shown by the formation of a pink or red colour when a drop of the dithizone solution is added to the acetone/acetic acid. The solution appears to keep unchanged indefinitely when made from B. D. H. Analytical Reagent acetone. One other manufacturer's product, however, was unsuitable; after addition of acetic acid it developed oxidising properties when kept for some time.

C. Dithizone in Acetore, 0.05 per cent w/v

This must be prepared fresh daily since air-oxidation takes place rather rapidly in acetone solution.

D. Ammonium Hydroxide, 0.02 N (approx.)

E. Nitric Acid, 0.02 N (approx.)

This should be prepared from dilute (2 *N*) acid which has stood for some time. If concentrated nitric acid is diluted directly there may be traces of nitrous acid present which will rapidly oxidise dithizone.

F. Urea Solution, 1 per cent w/v

G. Bromophenol Blue, 0.01 per cent w/v Alcoholic Solution

Titration of a Pure Ammonium or Alkali Metal Sulphate Solution

A. Method

Transfer the sulphate solution containing the equivalent of up to 10 ml of titrant to a 50- or 100-ml beaker. A 50-ml beaker is suitable for titres of up to 10 ml of 0.01 *N* lead nitrate. Add an excess of dilute ammonium hydroxide, if necessary, and evaporate to dryness on a water bath. Dissolve the residue in 1 ml of water, add 1 drop of bromophenol blue indicator and adjust to a yellow-green colour by careful addition of dilute ammonium hydroxide or nitric acid. It is important that the colour of the indicator should not go to the blue side. Add 18 ml of the acetone/acetic acid followed by about 0.4 ml of the dithizone solution. Introduce a magnetic stirring bar, place on a magnetic stirrer and titrate with 0.01 *N* lead nitrate at a fast dropping rate. Equilibrium is very rapidly established, but it slows down slightly in the end-point region. When near the end-point add a further 2 ml of acetone/acetic acid to rinse down the sides of the beaker, and if necessary, more to bring the water-concentration down to 25 per cent if it has risen above this. The colour change is from an emerald green through a blue and a purple to a red-purple. The *first* permanent red-purple colour marks the end-point. Addition of excess lead gives a bright red colour.

There is a small but definite indicator blank titre. In many cases it could be ignored; when however, the sample titre is small it must be taken into account. To determine the indicator blank titre, take 1 ml of water in a dry beaker, add 1 drop of bromophenol blue and adjust the p_H as above. Add the same volume of water and acetone/acetic acid as were introduced into the sample solution and titrate to the same colour as of the titrated sample solution. It may be necessary, when a fair amount of lead sulphate precipitate is present in the sample solution, to allow the white precipitate to settle before comparing the blank with the supernatant liquid.

B. Notes

1. The acidity of the solution before addition of the acetone/acetic acid must be adjusted to the correct value. This is especially important when ammonium nitrate is present, as is the case after the oxidation of organic sulphur with nitric acid.

2. A wide variation in water concentration at the end-point is possible without undue effect on the precision. The precision and sharpness of the end-point is however reduced when too much water is present, and the most suitable concentration of water at the end-point is about 25 per cent. If necessary, therefore, when the end-point region is reached, more acetone/acetic acid is added to bring the water concentration to 25 per cent before proceeding to the end-point.

3. The acetic acid is incorporated in the acetone partly as a matter of convenience, and partly so that the acetic acid concentration is kept constant in the event of the addition of more acetone at the end-point.

4. The colour change at the end-point from an emerald green to a red-purple occurs over about the last 1 per cent of the titration. For a 1-ml titre in a final volume of 20 ml, the end-point is sharp to 0.003 ml; for a 5-ml titre in a final volume of 25 ml, it is sharp to 0.005 ml; and for a 10-ml titre in a final volume of 40 ml, it is sharp to 0.01 ml.

Any gross error in judging the end-point colour may be corrected for by determining the value of the indicator blank as described above and subtracting from the sample titre.

Table I. Pure Ammonium Sulphate Solutions (Micro scale)

Blank, ml	Net titre, ml	Theoretical titre, ml	% Relative error in titre	Weight of sulphate titrated, mg	Volume of titrating solution, ml
0.025	0.999	1.006	— 0.7	0.4833	20
	1.000		— 0.6		
	1.005		— 0.1		
	1.000		— 0.6		
	1.000		— 0.6		
0.025	2.978	2.993	— 0.5	1.438	20
	2.978		— 0.5		
	2.978		— 0.5		
	2.978		— 0.5		
	2.978		— 0.5		
0.025	4.981	4.998	— 0.34	2.401	25
	4.991		— 0.14		
	4.991		— 0.14		
	4.961		— 0.74		
	4.986		— 0.24		
0.045	10.001	9.998	+ 0.03	4.803	40
	10.011		+ 0.13		
	10.001		+ 0.03		
	10.006		+ 0.08		
	9.996		— 0.02		
0.060	15.011	15.037	— 0.17	7.224	60
	15.026		— 0.07		
	15.041		+ 0.03		
	15.026		— 0.07		
	14.971		— 0.44		
0.075	20.055	19.995	+ 0.30	9.606	80
	20.055		+ 0.30		
	20.065		+ 0.35		
	20.045		+ 0.25		
	20.085		+ 0.45		

5. The appearance of a pink or red colour on addition of the first few drops of dithizone solution to the sample solution indicates the presence of heavy metal impurities forming a coloured dithizonate. If the amount present is small the effect may be masked by addition of an excess of dithizone. If the amount is large they must be removed by treatment of the solution with an ion-exchange resin, as described later.

C. Results

The accuracy of the titration procedure is indicated in Table I.

Aliquot portions of 0.01 *N* sulphuric acid prepared from accurately standardised 0.1 *N* acid were treated as above. The titrant was 0.01 *N* lead nitrate prepared from pure lead foil. The burette was of 10-ml delivery calibrated in 0.01 ml so that the volume could be read to 0.002 ml. A series of indicator blanks was done for each size of aliquot portion taken.

It is a peculiarity of the titration that the precision is independent of the amount of sulphate present.

Effect of Other Ions

A. Foreign Anions

Anions other than sulphate which form insoluble lead salts interfere and must be removed.

Phosphate interferes prohibitively. It may be removed by separation as the magnesium ammonium salt (see later).

Chloride interferes when present in other than small amount by virtue of the fact that lead chloride is only sparingly soluble in a water-acetone solution. Chloride may however be very simply removed by evaporating the sulphate solution, containing sufficient ammonium or alkali metal ion to combine with the sulphate ion, to dryness once with concentrated nitric acid. Fluoride, bromide and iodide interfere in the same way and are similarly completely removed.

Perchlorate does not interfere as lead perchlorate is soluble. Quite large excesses of ammonium perchlorate do not interfere. The equivalent of up to 50 ml of 0.01 *N* ammonium perchlorate did not materially affect the titration of 5 ml of 0.01 *N* ammonium sulphate.

Nitrite interferes prohibitively by oxidising the dithizone. It is destroyed by addition of a small amount of urea to the solution before titrating.

Nitrate only interferes when present in large excess by causing the equilibrium during titration to be reached more slowly. Amounts of nitrate in excess of about five times the amount of sulphate should be avoided where possible i. e. amounts in excess of 5 ml of 0.01 *N* nitrate per 1 ml of 0.01 *N* sulphate.

B. Foreign Cations

All heavy metal cations which form coloured complexes with dithizone under the conditions used interfere and must be removed by treatment with an ion-exchange resin. (This includes Cu^{++}, Ag^{+}, Hg^{++}, Co^{++}, Ni^{++} which form brown or red dithizonates and Fe^{+++} which oxidises dithizone.) Pure alkali metal, magnesium and ammonium sulphate solutions may be titrated directly as already described.

Very large excesses of ammonium and alkali metal nitrates, and perchlorates to a lesser extent, interfere by making the equilibrium sluggish, and should be removed in the same way as heavy metals. Titration in the presence of moderate amounts of these salts may be carried out by keeping the water concentration high during the titration (about 40 per cent) and reducing it to 25 per cent only at the end-point.

Procedure when Interfering Ions are Present

A. Method

Remove phosphate as magnesium ammonium phosphate, as described later. Remove interfering cations by passing the neutral or alkaline solution down an ion-exchange column, as described later.

Transfer the eluate or solution containing the equivalent of up to 10 ml of titrant to a clean 50-ml beaker. If the cations have been removed by passage down an ion-exchange column, add sufficient 0.02 *N* ammonium hydroxide to combine with the sulphuric acid, plus an equal amount in excess. Thus, for every 1 ml of 0.01 *N* sulphate add 1 ml of 0.02 *N* ammonium hydroxide. This excess of ammonium hydroxide is ample (see note 2). Where the amount of sulphate is completely unknown add the standard amount of 5 ml of 0.02 *N* ammonium hydroxide. Reduce the volume if necessary by evaporation.

If halogens are present add 1 ml of nitric acid (1 conc. acid : 1 water) and evaporate to complete dryness on a water bath. Add 1 ml of water and evaporate to dryness. If nitric acid was added add 1 ml of 1 per cent urea and again evaporate to dryness. The urea destroys any traces of nitrous acid remaining. Dissolve the residue in 1 ml of water, add one drop of bromophenol blue and adjust the p_H to correspond to the first yellow-green after the yellow colour of the indicator. Measure out 20 ml of acetone/acetic acid and add 8 to 10 ml of it to the sample. Add 0.4 ml of dithizone solution and titrate with 0.01 *N* lead nitrate. When the colour change at the end-point commences add the rest of the acetone/acetic acid, rinsing down the sides of the beaker with it, and if necessary more to bring the water concentration to about 25 per cent. The endpoint is the first permanent red-purple. The blank may be determined by titrating an equal volume of water plus acetone/acetic acid to the same end-point.

B. Notes

1. It is advisable to clean the glass beakers before use with concentrated nitric acid. Occasionally slightly high results were obtained when evaporating down strong nitric acid solutions when this was omitted.

2. Where the amount of sulphate is completely unknown, it should be noted that the addition of 5 ml of 0.02 *N* ammonium hydroxide will combine with and hold back up to the equivalent of 20 ml of 0.01 *N* sulphuric acid by virtue of the fact that ammonium hydroxide can form either the normal or the acid sulphate. The retention of sulphate by ammonium hydroxide as the acid salt is complete even when the evaporation to dryness is carried out in the presence of a large excess of nitric acid. Titres at the 1-ml level of 0.01 *N* lead nitrate are not materially affected by the excess of ammonium nitrate.

3. The addition of 0.5 ml of concentrated nitric acid to a sulphate solution containing a suitable amount of ammonium hydroxide and a manifold excess of hydrochloric acid, followed by evaporation to dryness results in the complete expulsion of the chloride ion. At most only a trace remains. Fluoride, bromide and iodide are similarly completely expelled.

4. It is important that the sample, before addition of the acetone/acetic acid, should be no more alkaline than indicated by the first yellow-green after the yellow colour of bromophenol blue. If this is not observed a sluggish end-point will be obtained, especially when much alkali metal or ammonium nitrate is present.

5. Use of insufficient urea leads to a modified end-point colour and results in slight error due to interference from nitrous acid. An excess of urea does not interfere.

Part 2

Micro Determination of Sulphur in Organic Compounds

A. Method

Oxidise 2–5 mg of sample with 0.3 ml of fuming nitric acid in a micro Carius tube.

Transfer the contents of the tube to a clean 50-ml beaker. For every 1 ml of 0.01 *N* sulphate present add 1 ml of 0.02 *N* ammonium hydroxide, or if the amount of sulphur present is not precisely known, add a standard amount of 5 ml. Evaporate to complete dryness on a water bath. (If interfering heavy metal cations and/or phosphate are present, they are removed at this point.) Add 1 ml of water to the residue and evaporate to dryness. Add 1 ml of 1 per cent urea and evaporate to dryness.

Dissolve the residue in 1 ml of water, add one drop of bromophenol blue and complete the determination as described above, for the case when interfering ions have been present.

Fluoride, chloride, bromide and iodide do not interfere as their acids are expelled during the evaporation of the excess nitric acid. When combusting fluorine compounds it appears that the hydrogen fluoride produced attacks the glass of the combustion tube so that heavy metals from the glass are released into the acid contents. It is therefore advisable to remove these heavy metals before proceeding with the titration.

During a determination, if after addition of the dithizone heavy metals are found unexpectedly to be present in an overwhelming amount, it is a simple matter to re-evaporate the water/acetone/acetic acid mixture to dryness, to dissolve the residue in 5 ml of water and then to pass down an ion-exchange column.

Difficulty has been experienced in treating compounds containing mercaptan linkages (*e. g.* cysteine) by the Carius method. Such compounds appear to lose hydrogen sulphide when in contact with fuming nitric acid in the cold. They have been satisfactorily analysed by introducing the fuming nitric acid in a sealed ampoule which is broken after the combustion tube has been sealed. Compounds containing sulphur attached to an aromatic nucleus are heated first to about 240° C, then after cooling and releasing the pressure in the combustion tube, are heated a second time to 300° C.

Aryl alkyl sulphones are oxidised by this treatment but diaryl sulphones are reported to resist the action of fuming nitric acid even at 300° C.

B. Results

The accuracy of this procedure was investigated by first taking aliquot portions of the 0.01 *N* sulphuric acid, plus an equal volume of 0.02 *N* ammonium hydroxide plus 0.3 ml of fuming nitric acid, which were evaporated to dryness as described above. The blank titrations were carried out in the same way, omitting the sulphate. The accuracy of the titration, checked over the range 1 to 10 ml, was exactly the same as indicated in Table I, and the same size of blanks was obtained.

A series of determinations was then carried out on standard organic substances by oxidation with fuming nitric acid, using the above procedure (Table II). Two blank determinations each were carried out for the 2- and 5-ml titre levels.

The phenoxymethyl penicillin, chosen because of its low sulphur content, was a specially pure material supplied by The Distillers Company (Biochemicals) Ltd. Analyses of some pure research compounds are given (Table II) which further illustrate the accuracy normally attained.

Table II. Microdetermination of Sulphur

Compound	Weight taken, mg	Sulphur (%)		
		Theoretical	Found	Deviation
Sulphonal	2.183	28.09	28.09	0.00
	3.036	28.09	28.06	— 0.03
	2.782	28.09	28.15	+ 0.06
	2.388	28.09	28.16	+ 0.07
	4.194	28.09	28.08	— 0.01
Sulphanilic acid	3.011	18.52	18.54	+ 0.02
	3.374	18.52	18.48	— 0.04
	5.037	18.52	18.56	+ 0.04
	2.737	18.52	18.65	+ 0.13
	4.691	18.52	18.56	+ 0.04
Phenoxymethyl penicillin	4.785	9.15	9.12	— 0.03
	3.096	9.15	9.11	— 0.04
	1.478	9.15	9.27	+ 0.12
	2.699	9.15	9.12	— 0.03
	2.740	9.15	9.21	+ 0.06
Sulphonal plus sodium fluoride (2.670 mg)	4.350	28.09	27.98	— 0.11
(6.850 mg)*	4.880	28.09	28.18	+ 0.09
Pure research compounds:				
Aromatic monofluoro sulphur compound	5.138	17.22	17.25	+ 0.03
Aromatic monofluoro sulphur* compound	5.297	17.22	17.43	+ 0.21
Aromatic monochloro sulphur compound	6.750	14.66	14.69	+ 0.03
Aromatic trichloro sulphur compound	5.627	11.81	11.83	+ 0.02
Aromatic dibromo sulphur compound	6.912	9.83	9.84	+ 0.01

* Passed down ion-exchange column before titration.

Removal of Interfering Cations

The removal of heavy metal cations may be effected by passage of the solution through a column of Amberlite IR-120 in the acid form. The column used was 80 mm long and 7 mm internal diameter packed with resin ground to pass between 30 and 60 mesh sieves. A column one half this length would be quite adequate.

If the acidity of the applied solution is too high then complete removal of the cations will not take place. Accordingly it is necessary to remove the excess nitric acid by evaporation before passing the solution down the column. For the same reason it is necessary to use only dilute solutions when salts of strong acids are being exchanged.

Fresh resin was found to be unsuitable since very high blank values were obtained, presumably owing to the presence of water-soluble matter in the resin. The column was therefore pretreated with 2 *N* sodium hydroxide followed by water and then 2 *N* nitric acid. This cycle was repeated three times after which the column was found to be quite suitable for use. Regeneration was always effected by means of 2 *N* nitric acid, since chloride ions interfere with the subsequent titration.

A peculiarity of this type of resin is that, even after considerable use, on washing with water a very small amount of some water-soluble material is extracted which is slowly titratable with lead nitrate in a similar way to sulphate and which gives a small "resin blank". The reaction with lead is slower than that of sulphate but does interfere with the titration of sulphate. The amount extracted is small. Thus when the above-mentioned column had 30 ml of solution plus washings passed through it at the rate of 1 ml per minute, the amount of titratable material extracted was equivalent to 0.05 ml of 0.01 *N* lead. Provided the volume of sample plus washings is kept constant, this resin blank value is constant.

Table III. Sulphate Solutions after Removal of Interfering Cations

Net titre, ml	Theoretical titre, ml	% Relative error in titre
4.998	4.998	0.00
4.986		— 0.24
4.971		— 0.54
4.971		— 0.54
4.976		— 0.44
4.956		— 0.84
4.986		— 0.24
4.996		— 0.04
4.981		— 0.34
4.988		— 0.20
5.015		+ 0.34
5.023		+ 0.50
4.975		— 0.46

Procedure

Transfer the contents of the combustion tube to a 50-ml beaker and add 5 ml of 0.02 *N* ammonium hydroxide. Evaporate to dryness on a water bath, as described previously. Dissolve the residue in 5 ml water and pass down the column, collecting the eluate in a 50-ml beaker to a total of 30 ml. Add 5 ml of 0.02 *N* ammonium hydroxide to the column eluate and evaporate to dryness. Add 1 ml of 1 per cent urea to eliminate the possibility of interference from nitrite. The titration is carried out as already described to a permanent red-purple.

When titrating the blank it will be noticed that an initial end-point will be obtained corresponding to the indicator blank value normally obtained when the resin treatment is unnecessary (0.030 ml in the results below), but which then goes back again. The blank titration is continued until a completely permanent red-purple is obtained (0.079 ml in the results below).

The procedure was tested by taking 5-ml portions of 0.01 *N* sulphuric acid plus 0.3 ml of fuming nitric acid plus 1 mg of silver (as nitrate) which were treated as above. (Silver was chosen as it gives a bright red dithizonate.) Removal of the silver was complete. The mean (0.079 ml) of the five blank values (0.070, 0.085, 0.076, 0.080, 0.082 ml) was subtracted from each observed titre to give the net titres (Table III, first eight results).

It was thought that the size of the blank titration (indicator blank plus resin blank) would be reduced if the length of the column were reduced and the rate of elution increased. Accordingly a column 60 mm long was used and solution and washings passed through it at the rate of 3 ml per minute, as compared with 1 ml per minute before. There was a slight reduction in the size of the blank titration, and a slight improvement in the overall accuracy of the results (Table III, last five results). It appears however that the size of the resin blank titration is largely independent of the rate of elution and dependent only upon the volume of solution passed through the resin column.

Removal of Phosphate

Phosphate resulting from the oxidation of organic phosphorus is removed as magnesium ammonium phosphate.

In order to effect complete precipitation of phosphate as the magnesium ammonium salt, both ammonium and magnesium ions must be present in sufficient excess. Since it is desirable to keep the amount of ammonium salts present in excess to a minimum no further ammonium salts are added other than those already present as a result of the addition of 5 ml of 0.02 *N* ammonium hydroxide to the mixture of nitric and sulphuric acids from the sealed tube. A 0.02 *M* solution of magnesium nitrate, $Mg(NO_3)_2$, in sufficient excess is used to precipitate the phosphate.

Procedure

The following procedure was worked out to precipitate up to 2 mg of phosphate ion, which would result from the oxidation of a 5-mg sample containing up to 13 per cent of phosphorus.

To the contents of the sealed tube in a 50-ml beaker, add 5 ml of 0.02 *N* ammonium hydroxide and evaporate to dryness. Add 5 ml of 0.02 *M* magnesium nitrate followed by 1.5 ml of 0.880 ammonia solution. Stand the mixture for three hours at room temperature. Filter the solution through an asbestos or paper pulp pad in a Pregl filter into a 50-ml beaker. Wash with 1 : 19 ammonia solution. Add 1 ml of 1 per cent urea and evaporate to dryness. Titrate the sulphate as already described. The excess of magnesium nitrate does not interfere with the titration.

If more than 2 mg of phosphate is present add proportionately more 0.02 *N* ammonium hydroxide and magnesium nitrate.

The most likely source of error appears to be incomplete retention of the precipitate on the filter pad.

It is helpful to carry out a blank experiment as before to which, say, 2 mg of phosphate as $(NH_4)_2HPO_4$ is added. The addition of phosphate leads to a very slightly higher blank value than is usual.

The procedure was tested by taking 5-ml portions of 0.01 *N* sulphuric acid plus 0.3 ml of fuming nitric acid, 5 ml of 0.02 *N* ammonium hydroxide and 2 mg of phosphate [as $(NH_4)_2HPO_4$], and evaporating to dryness as described. The results of seven such determinations are given (Table IV). Seven blanks were carried out at various times giving values of 0.040, 0.035, 0.040, 0.040, 0.045, 0.035, 0.040 ml of 0.01 *N* lead nitrate of which the mean is 0.040 ml. This is very slightly higher than that obtained in the absence of phosphate.

Table IV. Sulphate Solutions after Removal of Phosphate

Net titre, ml	Theoretical titre, ml	% Relative error in titre
5.006	4.998	+ 0.16
5.046		+ 0.96
5.014		+ 0.32
4.996		— 0.04
5.006		+ 0.16
5.018		+ 0.40
5.026		+ 0.56

Part 3

Application to the Submicro Scale

The usefulness of a titrimetric procedure becomes very apparent when it is necessary to estimate microgram quantities of sulphate. By reducing the scale of operations so that the final titration is carried out in a volume of 1 ml, it should be possible, on the basis of results on the micro scale, to determine satisfactorily the sulphur content of 100-μg samples of organic substances.

This possibility was investigated first by titrating small portions of pure sulphuric acid in a volume of 1 ml.

The portion of sulphuric acid (0.001 *N*, 0.00025 *N*) was evaporated to dryness with an excess of ammonia in a 5-ml beaker on an electrically heated water bath. (Use of a gas-heated water bath led to high results owing to the absorption of oxides of sulphur from the burnt gases.) The residue was dissolved in 0.1 ml of water and the acidity adjusted, using the very minimum of bromophenol blue since an excess obscures the end-point colour. Acetone/acetic acid (0.8 ml) was added followed by 0.025 ml of 0.05% dithizone. Use of too much dithizone gives a disproportionately high blank value. The solution was stirred magnetically

and titrated from an Agla micrometer syringe burette with 0.01 *N* lead nitrate keeping the burette tip outside the solution. The colour of the solution was viewed transversely against a large white filter paper illuminated from behind by a 60-watt lamp. Near the end-point a further 0.2 ml of acetone reagent was added to rinse down the sides of the beaker. The first red-purple colour marks the end-point.

The results in Table V indicate the precision of the procedure. As on the micro scale, the end-point is sharper the smaller the amount of sulphate present. The smallest amounts of sulphate (12 μg) were actually titrated with 0.005 *N* titrant although the results are expressed as μl of 0.01 *N* titrant.

Table V. Pure Ammonium Sulphate Solutions (Submicro Scale)

Blank, μl	Net titre, μl	Theoretical titre, μl	% Relative error in titre	Weight of sulfate titrated, μg
1.75	24.25	25.15	— 3.6	12.1
	24.75		— 1.6	
	25.25		+ 0.4	
	24.75		— 1.6	
	25.0		— 0.6	
	25.75		+ 2.4	
	25.75		+ 2.4	
	26.25		+ 4.4	
1.75	49.25	50.35	— 2.2	24.2
	49.25		— 2.2	
	50.25		— 0.2	
	49.25		— 2.2	
	49.75		— 1.2	
	49.0		— 2.6	
	49.25		— 2.2	
2.0	100.0	100.7	— 0.7	48.4
	100.0		— 0.7	
	100.5		— 0.2	
	100.0		— 0.7	
	101.5		+ 0.8	
	101.0		+ 0.3	
	100.5		— 0.2	
2.0	198.5	200.0	— 0.75	96.2
	198.0		— 1.0	
	198.5		— 0.75	
	201.0		+ 0.5	
	199.5		— 0.25	
	199.5		— 0.25	

Submicro Determination of Sulphur in Organic Compounds

Of published submicro methods for sulphur in organic compounds that of *Johnson* and *Nishita*[2] is complicated and involves a distillation

step and a spectrophotometric finish. That of *Jones* and *Letham*[3], although simpler, involves a precipitation step and the use of an ultraviolet spectrophotometer. The method of *Polson* and *Strickland*[4] for microgram amounts of sulphate could be applied but is very lengthy.

The method described here is simple, and ideally suited for series determinations.

The procedure is exactly analogous to that on the micro scale. The sample (50–100 μg) is oxidised with 50 μl of fuming nitric acid in a sealed tube 80 mm long from base to shoulder when sealed and of 5 mm internal diameter. (This is the minimum bore tubing which can be washed out easily by draining against the side of a beaker.)

After combustion and cooling the contents are washed into a 5-ml beaker, the appropriate amount of 0.02 *N* ammonia added, and the whole evaporated to dryness on a boiling water bath (note: no gas flames). Water (0.3 ml) is added and the mixture evaporated to dryness. Urea (50 μl of 1 per cent solution) is then added (25 μl is insufficient), and the evaporation to dryness repeated. The sulphate is titrated as already described. Half the acetone/acetic acid (0.5 ml) is added at the commencement of the titration and the rest (0.5 ml) near the end-point, the sides of the beaker being washed down with it.

Table VI presents results obtained on two standard substances. An ultramicro balance was not available, so a dilute aqueous solution of the substance was prepared (ca. 200 μg/ml) and aliquot parts delivered

Table VI. Submicro Determination of Sulphur

Compound	Weight taken, μg	Sulphur (%)		
		Theoretical	Found	Deviation
Sulphanilic acid.....	79.07	18.52	18.75	+ 0.23
	94.89		18.50	— 0.02
	81.05		18.39	— 0.13
	88.96		18.38	— 0.14
	77.10		18.71	+ 0.19
	59.30		18.38	— 0.14
	92.91		18.46	— 0.06
Phenoxymethyl penicillin	77.69	9.15	9.08	— 0.07
	81.57		9.14	— 0.01
	89.34		9.33	+ 0.18
	93.23		9.03	— 0.12
	87.40		9.17	+ 0.02
	73.80		9.01	— 0.14
	91.28		9.13	— 0.02
	85.46		9.38	+ 0.23
	93.23		8.94	— 0.21

into the combustion tubes from an Agla micrometer syringe burette. The water was evaporated in a 110° C oven. The blank (2 μl) was the same as in Table V.

Other Applications

The method has been used for the direct titration of streptomycin sulphate and similar compounds. The procedure for titrating a pure sulphate solution is followed with the exception that half the acetone/acetic acid is reserved until the end-point region is reached.

Acknowledgement

The author wishes to thank the Directors of the Distillers Company Limited for permission to publish this article.

Summary

The previously reported titrimetric determination of sulphate, using lead nitrate as titrant and dithizone as indicator has been developed for application to the micro scale. Attention has been directed in the titration procedure to the effect of foreign ions and their removal where necessary, the optimum conditions for the highest accuracy, and the precision attainable for the range 0.5 to 5 mg of sulphate (0.16 to 1.6 mg of sulphur). This procedure forms a highly satisfactory basis for the micro determination of sulphur in organic compounds by oxidation with nitric acid in a sealed tube and subsequent titration of the sulphate ion produced.

The procedure has also been extended to the submicro scale giving a direct titration of 10 to 100 μg of sulphate (4–30 μg of sulphur), thus enabling the sulphur content of submicro quantities of organic compounds to be readily determined.

Zusammenfassung

Die kürzlich veröffentlichte Methode der maßanalytischen Schwefelbestimmung mit Bleinitrat unter Verwendung von Dithizon als Indikator wurde dem Mikromaßstab angepaßt. Auf die Störung durch Fremdionen und deren gegebenenfalls notwendige Entfernung wurde Bedacht genommen, die optimalen Bedingungen für größte Genauigkeit für den Bereich von 0,5 bis 5 mg Sulfat (0,16 bis 1,6 mg Schwefel) ermittelt. Das Verfahren bietet einen sehr befriedigenden Weg für die Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Substanzen durch deren Oxydation mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr und nachfolgende Titration des Sulfats.

Résumé

La méthode précédemment décrite pour le dosage titrimétrique des sulfates à l'aide de nitrate de plomb comme réactif titrant et de dithizone comme indicateur a été étendue au domaine microanalytique. La technique

de titrage a été particulièrement étudiée des points de vue de l'effet des ions étrangers et de l'éventuelle nécessité de leur élimination, des conditions optimum pour atteindre l'exactitude la plus élevée et pour déterminer la précision qu'il était possible d'obtenir pour le domaine de 0,5 à 5,0 mg de sulfate (0,16 à 1,6 mg de soufre). Cette technique est extrêmement satisfaisante pour son application au microdosage du soufre dans les composés organiques après oxydation par l'acide nitrique en tube scellé et titrage ultérieur de l'ion sulfurique formé.

References

[1] *E. E. Archer*, Analyst **82**, 208 (1957).
[2] *C. M. Johnson* and *H. Nishita*, Analyt. Chemistry **24**, 736 (1952).
[3] *A. S. Jones* and *D. S. Letham*, Analyst **81**, 15 (1956).
[4] *D. S. C. Polson* and *J. D. H. Strickland*, Analyt. Chim. Acta **6**, 452 (1952).

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

Eine Mikromethode zur Siedepunktsbestimmung mit direkter Temperaturmessung

Von

Horst Böhme und Rainer-Helmut Böhm

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 12. August 1958)

Wohl bei allen gebräuchlichen Mikromethoden zur Siedepunktsbestimmung erfolgt die Temperaturmessung indirekt, das heißt außerhalb des im Phasengleichgewicht befindlichen Systems, wobei man durch Flüssigkeitsbäder und andere Hilfsmittel versucht, die hier kaum vermeidbaren Fehler möglichst klein zu halten[1]. Zur Aufnahme in das Deutsche Arzneibuch haben wir nun kürzlich eine Methode zur Siedepunktsbestimmung vorgeschlagen[2], bei der die Temperaturmessung mit einem direkt im Dampfraum befindlichen Quecksilberthermometer erfolgt und nur 0,5 ml Untersuchungsmaterial benötigt werden. Mit einer geringfügig abgewandelten Apparatur und Arbeitsweise konnten wir diese Substanzmenge jetzt auf 0,05 ml herabsetzen und gelangten damit zu einer durch direkte Temperaturmessung charakterisierten Mikromethode.

Abb. 1

Die in Abb. 1 schematisch wiedergegebene Apparatur besteht aus drei konzentrisch angeordneten Rohren aus Jenaer Glas. Das etwa 20 cm lange Innenrohr hat eine lichte Weite von 5,6 bis 5,8 mm. Es ist unten halbrund abgeschmolzen und steht auf einem Drahtnetz von 1 mm Maschenweite über einem gut regulierbaren Mikrobrenner. Rohr *2* dient der Wärmeisolierung des unteren Teils von Rohr *1*; es ist 40 mm lang und hat eine lichte Weite von 10 mm. Beide Rohre sind 2 mm über dem Boden von Rohr *1* durch einige Windungen Asbestschnur und oben durch einen 5 mm langen Korkring fest miteinander verbunden.

Rohr *3* schließt direkt an Rohr *2* an; es ist oben und unten durch 10 bis 12 mm lange Korkringe fest mit Rohr 1 verbunden. Der Raum zwischen den Rohren 1 und 3 wird fast völlig mit Wasser gefüllt; man kann an Rohr *3* auch zwei Schlauchstutzen anbringen und mit laufendem Kühlwasser arbeiten*. Mit einem V 2 A-Draht wird ein Thermometer so in das Innenrohr gehängt, daß sein unteres Ende 20 bis 25 mm vom Rohrboden entfernt ist. Zweckmäßigerweise verwendet man ein etwa 3 mm dickes und 20 cm langes Stabthermometer mit etwa 20 mm langem Quecksilbergefäß und direkt auf eine gelb hinterlegte, prismatische Kapillare geätzter Skala von + 20° bis + 250°. Die 20°-Marke der in ganze Grade geteilten Skala soll etwa 40 mm oberhalb des unteren Thermometerendes liegen.

Zur Bestimmung selbst bringt man in das Innenrohr mit einer Pipette 0,05 ml der zu untersuchenden Flüssigkeit sowie ein Siedesteinchen aus weißem porösem Ton von 2 bis 3 mm Durchmesser und erhitzt mit kleinstmöglicher Flamme, gegebenenfalls unter leichter Bewegung des Brenners, bis die Rückflußgrenze *gerade* über dem unteren Korkring zwischen Rohr *1* und Rohr *3* sichtbar wird. Man liest die Temperatur ab, nachdem man zuvor das Thermometer einige Male um seine Längsachse bewegt und die 20°-Marke auf die Höhe der Rückflußgrenze eingestellt hat. Im unteren Teil des Innenrohrs, das zur Wärmeisolierung mit dem durch Rohr *2* begrenzten Luftmantel umgeben ist, setzen sich aufsteigende Dämpfe und herabfließendes Kondensat miteinander ins Gleichgewicht und das hier befindliche Quecksilbergefäß des Thermometers nimmt die Temperatur des Phasengleichgewichtes an. Der Thermometerfaden hat hingegen die durch das Kühlwasser gegebene, hinreichend konstante Temperatur, so daß die Fadenkorrektur in einfacher Weise berechnet werden kann**.

Zur Prüfung der Methode wurden von vier Untersuchern die Siedepunkte verschiedener, aus dem Handel als „reinst" oder „pro analysi" bezogener Substanzen bestimmt, die zur Reinigung zweimal über eine mit Braunschweiger Wendeln aus V 2 A-Stahl gefüllte Kolonne fraktioniert worden waren. Die in Tabelle 1 aufgeführten Werte sind in allen Fällen überraschend gut. Die Übereinstimmung mit den Soll-Siedepunkten — den Mittelwerten aus zuverlässigen Literaturangaben[3] — dürfte nicht besser zu erwarten sein, wenn man berücksichtigt, daß ein in ganze Grade geteiltes Thermometer benutzt und die erste Dezimale nur unter Verwendung einer Lupe geschätzt wurde. Aus den angegebenen 85 Meß-

* Im allgemeinen ist die Erwärmung des Kühlwassers unwesentlich, da der Zeitaufwand für eine Bestimmung nur gering ist.

** Die Berechnung der Fadenkorrektur erübrigt sich, wenn das Thermometer auf eine Tauchtiefe von 40 mm und eine Fadentemperatur von + 15° geeicht wurde.

werten, die mit 25 verschiedenen Substanzen und von vier verschiedenen Personen ermittelt wurden, errechnet sich ein mittlerer Fehler von $\pm$ 0,2°.

Tabelle 1. Siedetemperaturen in °C auf Normaldruck korrigiert

Substanz	Soll-Siedepunkt	Gefundener Siedepunkt					
Acetessigester	180,4	180,5	180,5	180,4			
Aceton	56,1	56,0	56,3				
Acetylaceton	139,2	139,2	139,0				
Äthanol	78,4	78,7	78,4	78,3	78,3	78,4	
Äther	34,5	34,3	34,7	34,4	34,5		
Äthylbromid	38,4	38,3	38,4	38,5	38,3		
Anilin	184,4	184,9	184,4	184,2	184,3		
Benzol	80,1	80,2	80,3	80,1	80,3		
Benzylalkohol	205,4	205,4	205,5	205,5			
Brombenzol	156,1	156,2	156,1	156,0	155,7	156,3	
Chlorbenzol	131,8	131,8	131,8	131,9	132,0		
Chloroform	61,3	61,2	61,4	61,1	61,2		
Cyklohexanol	161,1	161,2					
Cyklohexanon	156,1	156,2					
Essigester	77,1	77,2	77,1				
Isopropanol	82,4	82,4	82,5	82,4			
Methanol	64,6	64,6	64,8	64,6	64,6		
Methylbenzoat	199,5	199,5	199,5	199,8			
Methylenchlorid	41,3	41,5	41,5				
Methylsalicylat	222,9	222,9	223,0	223,0			
Nitrobenzol	210,8	210,7	210,9	210,8	211,0	210,8	
p-Nitrotoluol	238,3	238,5	238,3	238,2			
Pyridin	115,6	115,6	115,6	115,8			
Tetrachlorkohlenstoff	76,7	76,9	76,9	76,7	76,7	76,6	76,7
Toluol	110,6	110,6	110,5	110,6	110,8	110,9	
Wasser	100,0	99,9	100,1	100,1			

Zusammenfassung

Es wird eine statische Methode mit direkter Temperaturmessung zur Bestimmung von Siedepunkten beschrieben, die von 0,05 ml Substanz ausgeht und mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 0,2° behaftet ist.

Summary

A description is given of a static method with direct temperature measurement of boiling points, which requires 0.05 ml of the substance and whose mean error is $\pm$ 0.2°.

Résumé

Description d'une méthode statistique comportant une mesure de température directe pour la détermination des points d'ébullition; la prise d'essai de substance est de 0,05 ml et l'erreur moyenne des résultats obtenus est de $\pm$ 0,2°.

Literatur

[1] Vgl. *N. D. Cheronis*, Micro and Semimicro Methods, in *A. Weissberger*, Technique of Organic Chemistry. New York: 1954; sowie *H. Kienitz* in *Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. II. Stuttgart: 1953.

[2] *H. Böhme* und *R.-H. Böhm*, Arch. Pharmaz. **291/63**, 514 (1958).

[3] *A. Weissberger*, *E. S. Proskauer*, *J. A. Riddick* und *E. E. Toops*, Organic Solvents, in *A. Weissberger*, Technique of Organic Chemistry. New York: 1955; Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag; *N. D. Cheronis*, l. c. [1].

Aus dem II. chemischen Institut der Universität Wien

Über das polarographische Verhalten von Zirkonium- und Thorium-Farbstoffkomplexen

Von

R. Patzak und M. R. Zaki

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. September 1958)

Die immer weiter um sich greifende Verwendung von Zirkoniumverbindungen in vielen Industriezweigen, wie etwa bei der Herstellung keramischer Produkte oder als Werkstoff zur Gewinnung von Atomenergie, brachte es mit sich, daß auch der Entwicklung der Analysenmethoden dieses Elementes in den letzten Jahren größtes Augenmerk zugewandt wurde. Spektralphotometrische, gravimetrische, volumetrische, fluorometrische, ampèrometrische und radiometrische Bestimmungsmethoden wurden angewandt. Für Mikrobestimmungen empfehlen *Kiefer* und *Boltz*[1] eine indirekte Methode, bei der Zirkonium als Phosphat gefällt und der Überschuß des Reagens spektralphotometrisch als Molybdänphosphorsäurekomplex bestimmt wird. *Grimaldi* und *White*[2] konnten bei Verwendung von Quercetin 0,1 bis 50 μg ZrO_2 kolorimetrisch bestimmen. Bei dieser Bestimmung muß eine Abtrennung des Zirkoniums von den Elementen, die diese Reaktion stören, unter Verwendung von p-Dimethylaminoazophenylarsonsäure vorausgehen. *Green*[3] bestimmte Zirkonium in Mengen von 10 bis 300 μg durch kolorimetrischen Vergleich des rosagefärbten Alizarinsulfonatkomplexes. Diese Reaktion wird jedoch durch Fluorid-, Sulfat-, Phosphationen, Kieselsäure, Molybdän, Antimon, Wolfram und organische Hydroxysäuren gestört. Nach *Horton*[4] stellt ein Derivat der Benzolarsonsäure für die kolorimetrische Bestimmung von vierwertigen Metallionen, wie Thorium, Titan, Hafnium und Zirkonium, mit denen sehr stabile Komplexe gebildet werden, ein besonders empfindliches Reagens dar. *Alford, Shapiro* und *White*[5] entwickelten für die Bestimmung kleinster Mengen von Zirkonium eine fluorometrische Bestimmung durch Verwendung der blauen Fluoreszenz des Zirkoniumflavanolkomplexes. Diese Bestimmung wird von Eisen-,

Fluorid- und Phosphationen gestört. *Leonard* und *Sellers*[6] haben eine turbidimetrische Zirkoniumbestimmung mit Phthalsäure ausgearbeitet; das Beersche Gesetz ist hier bis zu einer Konzentration von 125 μg/ml erfüllt. Eine ampèrometrische Bestimmung des Zirkoniums mit Cupferron in 0,2-m Schwefelsäure wurde von *Olsen* und *Elving*[7] angewandt. *Colichman* und *Ludewig*[8] verwendeten eine polarographische Bestimmung in Methanol mit 0,1-m Lithiumchlorid als Zusatzelektrolyt. Sie erhielten eine schlecht auswertbare Welle, die von einer Wasserstoffwelle überlagert war. Die schlechten Ergebnisse bei der Anwendung elektrochemischer Analysenverfahren beruhen auf dem stark negativ liegenden Halbstufenpotential des Zirkoniums.

Ähnliche Voraussetzungen wie für Zirkonium gelten auch für Thorium, so daß sich in den letzten Jahren auch hier eine umfangreiche analytische Literatur entwickelte. So bestimmten *Thomason*, *Perry* und *Byerly*[9] Thorium im Bereich von 50 bis 80 μg durch kolorimetrischen Vergleich unter Verwendung von 1-(o-Arsenophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure. *Taylor* und *Dillon*[10] bestimmten Thorium im Wasser in ähnlicher Weise, nachdem sie Thorium gemeinsam mit Calcium als Oxalat unter kontrollierten Bedingungen gefällt und den Niederschlag nach Überführung in das Carbonat in Salzsäure gelöst hatten. *Purushattan*[11] verwendete den Farblack mit Chinalizarin in wäßriger Acetonlösung zur quantitativen Thoriumbestimmung. *Ishibashi* und *Higashi*[12] verwenden Thoron als kolorimetrisches Reagens nach Anreicherung durch Kopräzipitation mit Calcium- oder Cadmiumoxalat in schwach saurer Lösung. Für eine ampèrometrische Bestimmung findet nach *Gordon* und *Stine*[13] Ammoniummolybdat unter Anwendung eines Arbeitspotentials von — 0,95 V auch in Gegenwart von Ionen der seltenen Erden Anwendung. *Elvin* und *Olson*[14] verwendeten die Eigenschaften von Chelatverbindungen verschiedener N-Nitrosohydroxylamine für spektralphotometrische und polarographische Untersuchungen. *Flaschka*, *Khalafalla* und *Sadek*[15] gebrauchen eine Austauschreaktion des Blei-EDTA-Komplexes für polarographische und ampèrometrische Thoriumbestimmungen. Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, daß für Thorium und Zirkonium, die vielfach gemeinsam in den zu untersuchenden Materialien auftreten, eine Bestimmung mit demselben Reagens nicht möglich ist. Aus diesem Grund erschien es von Interesse, Versuche in dieser Richtung anzustellen. Wie bereits oben erwähnt, versprechen direkte elektrochemische Untersuchungsverfahren wegen der negativen Abscheidungspotentiale dieser Ionen kaum Erfolg. Dagegen ließen Vorversuche nach der von *Willard* und *Dean*[16] beim Aluminium angewandten Untersuchungstechnik unter Verwendung von bestimmten Azofarbstoffkomplexen günstige Ergebnisse erwarten. Nach den mit verschiedenen Farbstoffen durchgeführten Vorversuchen entschieden wir uns für den

auch von *Willard* und *Dean* für ihre Aluminiumbestimmungsmethode verwendeten Farbstoff Solochromviolett RS.

Deren wesentliche Grundlage ist die polarographische Auswertung der Reduktionswelle der Azogruppe. Nach Zusatz von Metallsalzen, die unter definierten Bedingungen mit geeigneten Azofarbstoffen Komplexe bilden, erscheint eine zu negativen Werten verschobene zweite Reduktionswelle der Azogruppe unter gleichzeitiger Verminderung der Höhe der primären Welle. Die Höhe der zweiten Welle zeigt Proportionalität mit der Konzentration des zugesetzten Metallions. *Kolthoff* und *Lingane*[17] geben in ihrer Monographie nach eingehender Besprechung der oben zitierten Arbeit eine theoretische Begründung für diese Erscheinung. Aus der Arbeit von *Willard* und *Dean*[16] und vielen anderen Untersuchungen über Metallkomplexe ergibt sich, daß neben der Stabilität der Metallkomplexe auch das Halbstufenpotential organischer Verbindungen p_H-abhängig ist. Ehe daher auf Untersuchungen von Metallkomplexen eingegangen wird, ist es wichtig, die Untersuchungen mit reinen Farbstofflösungen zu beginnen und die Ergebnisse von *Willard* und *Dean* zu reproduzieren. Da unsere Untersuchungen kein wesentlich anderes Resultat brachten, sei hier von der näheren Erläuterung dieser Versuche Abstand genommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 festgehalten. Die Reduktionswelle des reinen Farbstoffes liegt demnach 150 bis 200 mV vor dem Halbstufenpotential der von uns untersuchten Metallkomplexe.

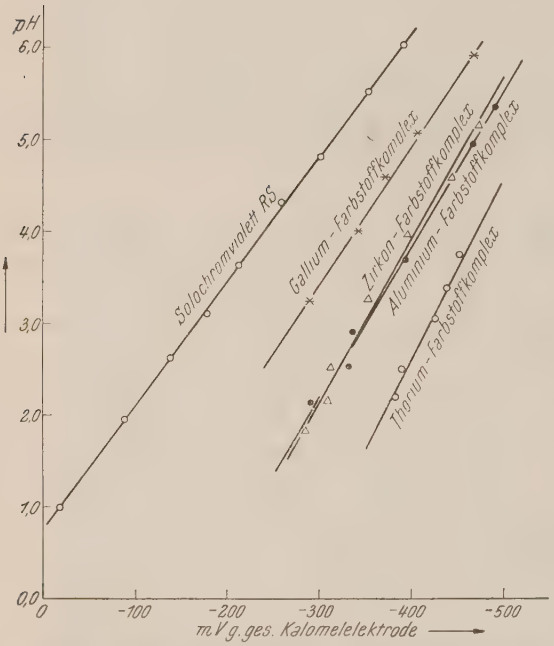


Abb. 1. Die p_H-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials des Solochrom-Violett RS und einiger seiner Metallkomplexe

Der Einfluß des p_H-Wertes auf die Reduktionswelle des Zirkonium-Solochrom-Violett RS-Komplexes

Um den Einfluß des p_H-Wertes auf Lage und Form der Reduktionswelle sowie deren Konzentrationsabhängigkeit eingehend studieren zu

können, wurden Untersuchungslösungen verwendet, für deren Zubereitung wechselnde Mengen der Zirkoniumstammlösung mit 3 ml 0,1-n Schwefelsäure, 2 ml der Farbstofflösung und 5 ml einer geeigneten Pufferlösung versetzt für 5 Minuten auf 70 bis 80° C erwärmt wurden. Nach dem Abkühlen und Einstellen auf die Untersuchungstemperatur wurde polarographiert. Das Verhältnis der Zirkoniumkonzentration zur Farbstoffkonzentration lag im Bereich von 1 : 10 bis 1 : 1. Eine andere Versuchsreihe wurde in der Form durchgeführt, daß nach Eindampfen wechselnder Mengen Zirkoniumstammlösung zur Trockne der Rückstand in 8 ml Salpetersäure geeigneter Konzentration (abgestimmt auf den zu erreichenden p_H-Wert) aufgenommen, nach Hinzufügen von 2 ml Farbstofflösung und dem bereits oben erwähnten Erhitzungs- und Abkühlungsvorgang polarographiert wurde. Aus diesen Untersuchungen ließen sich folgende Ergebnisse gewinnen:

Zwischen dem p_H-Wert und dem Halbstufenpotential des Zirkoniumkomplexes besteht eine lineare Abhängigkeit (Abb. 1). Im p_H-Bereich zwischen 2 und 5 ist der Zirkoniumfarbstoffkomplex stabiler als der entsprechende Acetatkomplex, da in der Wellenform kein Unterschied zwischen den salpetersauren und den mit Acetatpuffer bereiteten Lösungen besteht. Das Verhältnis zwischen der Höhe der zweiten Reduktionswelle und der Zirkoniumkonzentration ist im p_H-Bereich zwischen 2 und 4 linear, wie aus Abb. 2 ersichtlich ist.

Der Einfluß des p_H-Wertes auf die Reduktionswelle des Thorium-Solochrom-Violett RS-Komplexes

In ähnlicher Weise wie bei der Untersuchung des Zirkoniumkomplexes gingen wir auch bei der Untersuchung des Thoriumkomplexes vor. Verschiedene Mengen der Stammlösung wurden zur Trockne verdampft und dieser Rückstand in 8 ml Salpetersäure entsprechender Konzentration und 2 ml Farbstofflösung aufgelöst. Nach dem Erhitzungs- und Abkühlungsvorgang wurden die Lösungen der polarographischen Aufnahme unterworfen. Das Verhältnis der Thoriumkonzentration zu der Farbstoffkonzentration variiert zwischen 1 : 10 und 1 : 1. Bei Durchführung der Untersuchung in Acetatpuffer ergab sich ein gegenüber dem Zirkoniumkomplex abweichendes Verhalten, da es unmöglich war, nach Zusatz von Acetationen die in reiner Salpetersäurefarbstofflösung erhaltene Welle zu reproduzieren. Demnach scheint der Thoriumacetatkomplex stärker als der des Farbstoffes zu sein. Außerdem zeigt der Thoriumkomplex hinsichtlich der Proportionalität zwischen Konzentration und der Größe des Diffusionsstromes eine starke p_H-Abhängigkeit, wie aus Abb. 3 zu ersehen ist. Die starke Verminderung des Diffusionsstromes bei höheren p_H-Werten dürfte auf der Bildung von Oxokomplexen oder unlöslichen Hydroxylverbindungen beruhen. Es ist daher wünschens-

wert, bei der Bestimmung des Thoriums einen p_H-Wert zwischen 2 und 3 zu wählen und genau einzuhalten. Der Unterschied des Verhaltens in acetatgepufferter Lösung zwischen den Farbstoffkomplexen des Thoriums und Zirkoniums erlaubt eine einfache Bestimmungsmöglichkeit für Thorium und Zirkonium enthaltende Untersuchungslösungen.

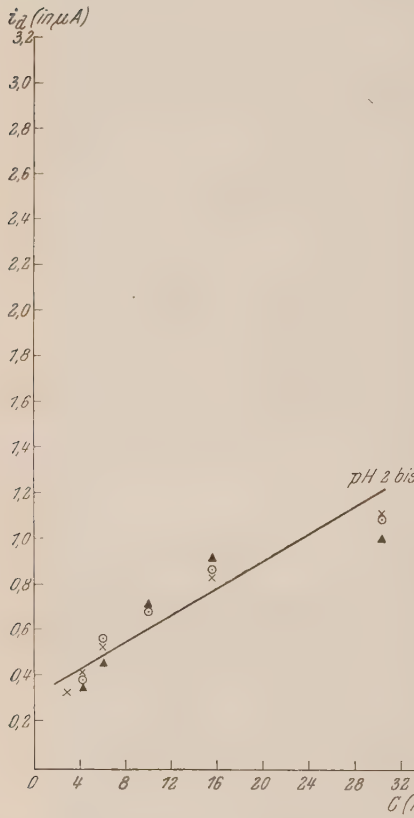


Abb. 2. Die Größe des Diffusionsstromes der Reduktion des Zirkonium-Solochrom-Violett RS-Komplexes in Abhängigkeit von der Konzentration an Zirkoniumionen

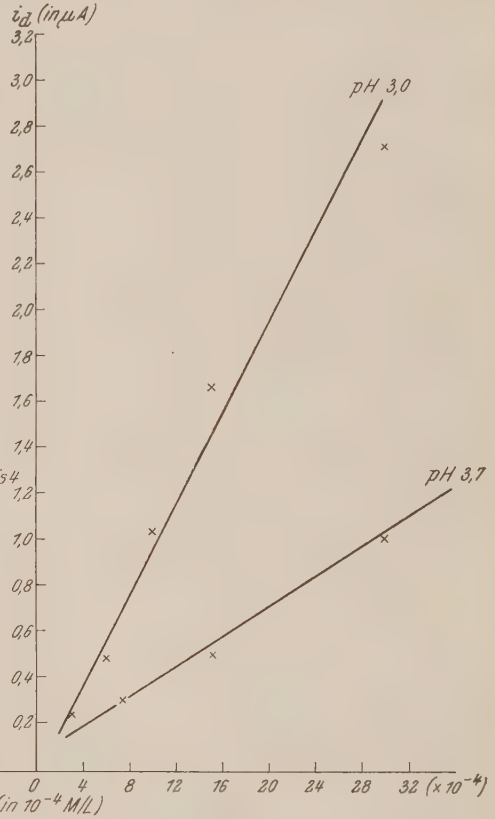


Abb. 3. Die Größe des Diffusionsstromes der Reduktion des Thorium-Solochrom-Violett RS-Komplexes in Abhängigkeit von der Konzentration an Thoriumionen bei verschiedenen p_H-Werten

Der Einfluß von Anionen auf die polarographische Reduktionswelle der Solochrom-Violett RS-Komplexe des Zirkoniums und Thoriums

Von den gebräuchlichen Anionen stören Chlorid und Sulfat die Welle des Zirkoniumkomplexes nicht, während besonders Sulfat auch in kleineren Konzentrationen die Welle des Thoriumkomplexes empfindlich beeinflußt. Die stärker komplexbildenden organischen Anionen, wie

Tartrat, Citrat und Oxalat, beeinträchtigen sowohl die Reduktionswelle des Zirkonium- wie auch des Thoriumkomplexes. Gleiches bewirkt auch der Zusatz von EDTA. Es ist daher notwendig, daß bei der Bestimmung beider Ionen alle Anionen mit Ausnahme des Nitrations entfernt werden.

Polarographisches Verhalten anderer Schwermetall-Kation-Solochrom-Violett RS-Komplexe

Da Zirkonium und Thorium nur selten allein in den Untersuchungslösungen zugegen sind, ist es von wesentlichem Interesse, unter den oben angewandten Untersuchungsbedingungen das Verhalten der häufigsten Schwermetallionen näher zu untersuchen. Für die Untersuchung wurden 3 ml einer 10^{-3}-m Schwermetallionenlösung, 2 ml Farbstoff und 5 ml einer geeigneten Acetatpufferlösung des p_H-Bereiches 2 bis 5 nach Erhitzen, Abkühlen und Einstellen auf die Meßtemperatur polarographiert. Von den untersuchten Elementen Blei, Wismut, Titan, Kobalt, Eisen, Chrom, Zink, Nickel, Lanthan, Aluminium, Magnesium und Gallium zeigten nur die dreiwertigen Elemente Eisen, Chrom, Aluminium und Gallium Komplexbildung in einer den beiden untersuchten Schwermetallen Zirkonium und Thorium ähnlichen Weise. Es ist also für die polarographische Zirkonium- oder Thoriumbestimmung mit Solochrom-Violett RS notwendig, diese vier Ionen aus der Untersuchungslösung zu entfernen. Außerdem müssen Elemente, die im Bereich zwischen 0 und — 0,4 V die normale polarographische Welle entwickeln, ebenfalls entfernt werden.

Experimentelles

Zirkoniumlösung

Für die Zubereitung der Stammlösung wurden entsprechende Mengen Zirkoniumoxynitrat in einigen Milliliter konz. Schwefelsäure aufgelöst, nach Eindampfen zur Trockne in 20 ml Schwefelsäure (1 : 4) aufgenommen und mit redestilliertem Wasser auf 1 l verdünnt, so daß die Lösung 10^{-3}-m an Zirkonium war. Aus dieser Lösung wurde durch weitere Verdünnung mit 0,1-n Schwefelsäure die endgültige Stammlösung hergestellt, die eine Konzentration von $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l besaß.

Thoriumlösung

Diese Lösung wurde durch Einwägen von reinem Thoriumnitrat und Auflösen in 0,1-n Salpetersäure hergestellt. Aus dieser Lösung wurde durch weiteres Verdünnen mit 0,1-n Salpetersäure eine annähernd 10^{-4}-m Stammlösung für die Untersuchung hergestellt.

Die Solochrom-Violett RS-Lösung wurde durch Einwägen von 0,5 g des reinen Farbstoffes und Auflösen in 500 ml heißem redestilliertem

Wasser unter Zusatz von 10 bis 20 ml Alkohol hergestellt. Nach vollständiger Auflösung des Farbstoffes und Stehen über Nacht füllten wir die Lösung zu 1 l auf.

Für die Untersuchung der Kationenkomplexe benutzten wir 10^{-3}-m Stammlösungen von p. a.-Präparaten der Firma Merck, die unter Zusatz der notwendigen Menge Salpetersäure hergestellt worden waren.

Durch Mischen von 0,1-n Essigsäure und 0,1-n Natriumacetat unter Kontrolle mit einem Beckman-p_H-Meter erhielten wir die Pufferlösungen für den p_H-Bereich zwischen 2,5 und 6. Die Salpetersäurelösungen wurden durch Verdünnen einer 0,1-n, genau austitrierten Stammlösung hergestellt.

Die polarographischen Untersuchungen führten wir mit einem Registriergerät der Firma Sargent, Modell XXI, durch.

Arbeitsvorschrift

Die Untersuchungslösung für Zirkonium und Thorium darf weder Chrom(III), Eisen(III), Aluminium, Gallium, noch ein Element, dessen Halbstufenpotential positiver als — 0,4 V liegt, enthalten. Die Konzentration von Zirkonium und Thorium in der Lösung soll zwischen $3 \cdot 10^{-5}$-m und $3 \cdot 10^{-4}$-m sein. Ein aliquoter Teil der Untersuchungsprobe wird zur Trockne verdampft und der Rückstand in 8 ml 0,01-n Salpetersäure unter leichtem Erwärmen aufgenommen. Nach Zusatz von 2 ml Solochrom-Violett RS-Stammlösung wird 5 Minuten auf 70 bis 80° C erhitzt und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach Überführen in das Polarographengefäß und Erreichung des Temperaturgleichgewichtes wird polarographiert. Die Stufenhöhe der zweiten Stufe ist der Summe der Thorium- und Zirkoniumkonzentration proportional. Ein anderer aliquoter Teil der Probe wird nach Eindampfen zur Trockne in 3 ml 0,01-n Salpetersäure aufgenommen, 5 ml Acetatpuffer (p_H 4) und 2 ml Farbstofflösung zugesetzt, wie oben auf 70 bis 80° C erwärmt und nach Abkühlen und Einstellung des Temperaturgleichgewichtes polarographiert.

Die Stufenhöhe ist in diesem Fall der Zirkoniumkonzentration proportional. Aus der Differenz dieser beiden Stufenhöhen ergeben sich unter Berücksichtigung von Eichdiagrammen für Thorium und Zirkonium die gesuchten Konzentrationen dieser beiden Bestandteile.

Zusammenfassung

Das polarographische Verhalten der Solochrom-Violett RS-Komplexe des Zirkoniums und Thoriums wurde untersucht und Proportionalität zwischen der Höhe der Reduktionswellen der Farbstoffkomplexe und der Konzentration der Metallionen im p_H-Gebiet zwischen 2 und 3 festgestellt. Nach eingehender Überprüfung der p_H-Abhängigkeit von Form und Lage der Reduktionswelle konnte eine Arbeitsvorschrift ausgearbeitet werden, die die gemeinsame Bestimmung des Zirkoniums und Thoriums

erlaubt und darüber hinaus durch Maskierung des Thoriums mit Acetationen die Möglichkeit zur selektiven Bestimmung des Zirkoniums neben Thorium bietet. Störungen durch Anionen und andere Kationen wurden untersucht und eingehend diskutiert.

Summary

The polarographic behavior of the Solochrom-Violet RS-complexes of zirconium and thorium was studied, and a proportionality was found between the height of the reduction waves of the dyestuff complex and the concentration of the metal ions in the p_H region between 2 and 3. After intensive checking of the p_H-dependence of the form and position of the reduction waves, a working procedure could be worked out, which permits the simultaneous determination of zirconium and thorium, and which furthermore by masking the thorium with acetate ions, creates the possibility of the selective determination of zirconium in the presence of thorium. Interferences by anions and other cations were investigated and discussed at length.

Résumé

Etude du comportement polarographique du complexe du violet solochrome RS et du zirconium et du thorium; il a été établi qu'il existait une relation de proportionalité entre les hauteurs des vagues de réduction du complexe coloré et la concentration des ions métalliques dans un domaine de p_H compris entre 2 et 3. Après un contrôle précis de la variation en fonction du p_H des vagues de réduction, en forme et en position, il a été possible d'établir un mode opératoire permettant le dosage global du zirconium et du thorium ainsi que le dosage sélectif du zirconium en présence du thorium lorsqu'on masque ce dernier par des ions acétates. Les perturbations apportées par les anions et d'autres cations ont été étudiées et discutées en détail.

Literatur

[1] *E. W. Kiefer* und *D. F. Boltz*, Analyt. Chemistry **24**, 542 (1952).
[2] *F. Grimaldi* und *C. White*, Analyt. Chemistry **25**, 1886 (1953).
[3] *D. E. Green*, Analyt. Chemistry **20**, 370 (1948).
[4] *A. Horton*, Analyt. Chemistry **25**, 1331 (1953).
[5] *W. C. Alford*, *L. Shapiro* und *C. E. White*, Analyt. Chemistry **23**, 1149 (1951).
[6] *G. Leonard* und *D. Sellers*, Analyt. Chemistry **26**, 1621 (1954).
[7] *E. C. Olson* und *P. J. Elving*, Analyt. Chemistry **26**, 1747 (1954).
[8] *F. L. Colichman* und *W. H. Ludewig*, Analyt. Chemistry **25**, 1909 (1953).
[9] *P. F. Thomason*, *M. A. Perry* und *W. M. Byerly*, Analyt. Chemistry **21**, 1239 (1949).
[10] *A. E. Taylor* und *R. T. Dillon*, Analyt. Chemistry **24**, 1624 (1952).
[11] *A. Purushattan*, Z. analyt. Chem. **145**, 245 (1955).
[12] *M. Ishibashi* und *S. Higashi*, Japan Analyst **4**, 14 (1955).
[13] *L. Gordon* und *R. Stine*, Analyt. Chemistry **25**, 192 (1953).
[14] *P. J. Elving* und *E. C. Olson*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4206 (1956).
[15] *H. Flaschka*, *S. Khalafalla* und *F. Sadek*, Z. analyt. Chem. **156**, 169 (1957).
[16] *H. H. Willard* und *J. A. Dean*, Analyt. Chemistry **22**, 1264 (1950).
[17] *I. M. Kolthoff* und *J. J. Lingane*, Polarography, Volume II. New York und London: Interscience Publishers. S. 515ff.

Aus dem Forschungsinstitut für die nachrichtentechnische Industrie, Tungsram, Budapest

Die Mikrobestimmung von Natrium-, Kalium- und Calciumspuren in Wolframmetall und Wolframoxyden mit dem Flammenphotometer

Von

A. J. Hegedüs, J. Neugebauer und **M. Dvorszky**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. August 1958)

Es ist bekannt, daß bereits ganz kleine Mengen von Fremdelementen die technologischen und physikalischen Eigenschaften des Wolframmetalls beträchtlich beeinflussen können[1,2]. Zur Klärung der diesbezüglichen Zusammenhänge haben *Millner* und *Neugebauer*[3] schon früher kolorimetrische Mikromethoden für die Bestimmung von Si, Al, Fe und ein turbidimetrisches Mikroverfahren für die Erfassung kleiner K-Gehalte in W ausgearbeitet. Über die metallographische Auswirkung des Na-Gehaltes liegen keine ausreichenden Kenntnisse vor, weshalb in Fortsetzung eines umfangreichen Forschungsprogramms[1,2] auch die Ausarbeitung der nachfolgend beschriebenen Methode für die Bestimmung von Na-Spuren in W-Metall nötig wurde. Mit dieser bereits vor einigen Jahren entstandenen Methode[4], die in besonderen Fällen auch für die Bestimmung von Ca-Spuren in W-Metall benützt werden kann, haben wir bei einigen charakteristischen Proben auch die mit einem Makroverfahren erhaltenen Ca-Werte erfolgreich überprüft.

Zu den Versuchen wurde das Zeiss-Flammenphotometer, Modell III[5–8], verwendet.

Die Trennung des Wolframs von Natrium, Kalium und Calcium

Die bekannte, vom W verursachte, sich auf das ganze in Frage kommende Spektralgebiet erstreckende, intensive Flammenfärbung, macht die unmittelbare Bestimmung von wenig Na neben viel W auf flammenspektralanalytischem Wege fast unmöglich. Außerdem scheiden

sich aus einer Ammoniumwolframatlösung, die für die Erfassung der fraglichen kleinen Na-Mengen genügend konzentriert ist, beim Versprühen winzige Kristalle aus, die den Zerstäuber bereits nach kurzer Zeit verstopfen. Wir entschieden uns deshalb für die Verflüchtigung des W und wählten dazu Tetrachlorkohlenstoff, da wir mit diesem Reagens in präparativer Hinsicht bereits viele Erfahrungen gesammelt haben.

Zahlreiche W-Verbindungen, ja sogar metallisches W, können bereits bei ziemlich niederen Temperaturen in flüchtige W-Oxychloride umgewandelt werden[9,10]. Diese Tatsache nützte man in der W-Analyse schon seit langem aus, indem man bei W-Erz-, W-Oxyd- und W-Metallanalysen den Verflüchtigungsrückstand — z. B. nach einer Verflüchtigung mittels CCl_4 — zurückwog, und diesen „Chlorierungsrückstand" als für die Gesamtverunreinigung charakteristisch ansah. Zur Verflüchtigung können selbstverständlich auch die Dämpfe oder Gase anderer Chlorverbindungen, wie HCl, S_2Cl_2, $CHCl_3$ usw., oder ihre Gemische mit Luft, CO_2, indifferenten Gasen usw. verwendet werden, was gleichzeitig auch die Änderung der Verflüchtigungstemperatur zur Folge haben kann. CCl_4 ist in dieser Hinsicht die vorteilhafteste Verbindung, was möglicherweise mit seiner thermischen Dissoziation vor allem nach den Gleichungen

$$2\,CCl_4 \rightleftharpoons C_2Cl_4 + 2\,Cl_2,$$
$$2\,CCl_4 \rightleftharpoons C_2Cl_6 + Cl_2$$

in Zusammenhang steht. Während unserer Versuche konnten wir unter den Reaktionsprodukten neben dem rotkristallinen $WOCl_4$ und gelbkristallinen WO_2Cl_2 immer wieder das sich in Form weißer Kristalle abscheidende, kampferartig riechende C_2Cl_6, das moderig riechende, ölige C_2Cl_4, außerdem CO_2 und in kleineren Mengen auch $COCl_2$ auffinden.

In der aus Abb. 1 ersichtlichen Apparatur kann man mittels eines mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigten Luftstromes von 20 l/h bei 600° C in 30 bis 60 Minuten 2 bis 3 g WO_3 verflüchtigen, wenn man jede Spur von Feuchtigkeit peinlich vermeidet und für einen kleinen Unterdruck sorgt.

Alle Einzelteile der Apparatur werden teils mit Kunststoffschläuchen Glas an Glas, teils mit Hilfe silikongedichteter Schliffe verbunden. Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft wird mittels eines mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllten Kapillarmanometers *1* reguliert. Zwecks Vortrocknung gelangt der Luftstrom zunächst in ein 30 cm langes Absorptionsrohr von 4 cm Durchmesser *2*, das mit granuliertem Kaliumhydroxyd und Wolframwerg beschickt ist, und von dort aus in eine Jenaer Gaswaschflasche 83 G 1 *3*, die bis zu $^3/_4$ mit Tetrachlorkohlenstoff, Chinoin, p. a., gefüllt ist. Die mit CCl_4 gesättigte Luft passiert ein weiteres Absorptionsrohr *4* mit abwechselnden Schichten von P_2O_5 und Wolframwerg oder Glaswolle, um dort weiter getrocknet zu werden.

Ist die Apparatur außer Betrieb, dann muß das P_2O_5 mit einem Glashahn *5* vor der Feuchtigkeit der Außenluft geschützt werden. Die vollständig trockene, mit CCl_4 gesättigte Luft tritt durch einen gut sitzenden Schliffstopfen *6* mit einer hakenförmig zurückgebogenen Glasrohrendung in das Reaktionsrohr *7* ein. Hierfür verwenden wir Jenaer Duranglasrohre von 700 mm Länge und 25 mm Außendurchmesser, die auch bei 600° nicht deformiert werden. Sie sind zum Anschluß der Luftzuleitung *6* mit einem Normalschliff versehen und daher austauschbar. Die Heizung des Reaktionsrohres erfolgt durch einen auf Schienen rollenden elektrischen Ofen von 200 mm Länge und 30 mm Innendurchmesser *8*, der mit einem Schiebewiderstand, vorteilhafter mit einem Toriodtransformator *9* reguliert werden kann. Zur Temperaturkontrolle dient ein Voltmeter *10*, das mit Hilfe eines Thermoelementes geeicht wird. Vor der Austrittsöffnung des Reaktionsrohres befindet sich ein mit Filtrierpapier umhüllter Wolframwergpfropf *11*, der dazu dient, gröbere feste Bestandteile aus dem Gasstrom zurückzuhalten. Das Reaktionsgemisch tritt durch einen Gummischlauch in eine unten mit Watte, oben mit Wolframwerg gefüllte Waschflasche *12* und von da aus in eine weitere, 10%ige Natronlauge enthaltende Gaswaschflasche *13*. Die Waschflasche *12* dient

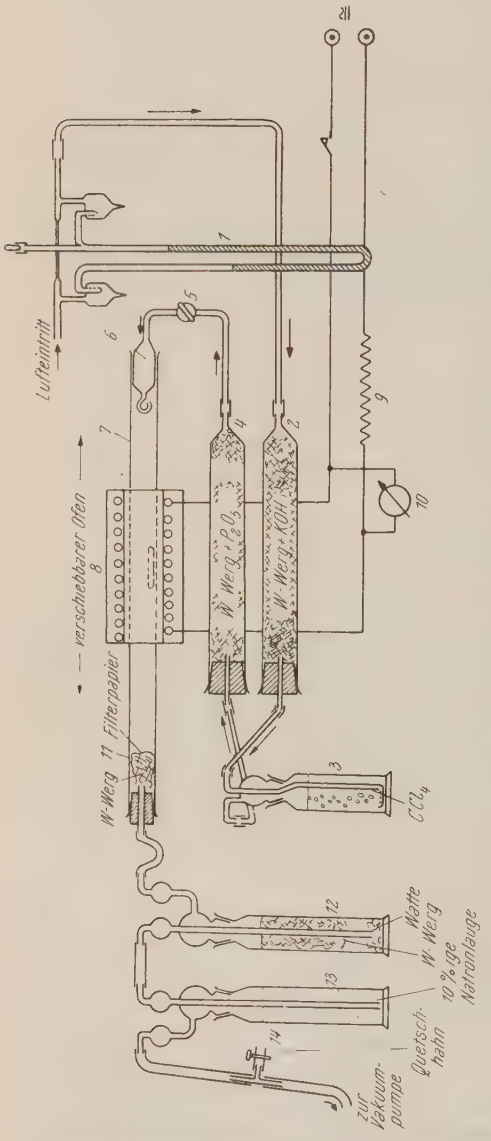


Abb. 1. Apparatur zur Trennung des Wolframs von den Alkali- und Erdalkalimetallen durch Verflüchtigung in Form von Wolframoxychloriden

zur weiteren Filtration. In der Natronlauge werden einerseits noch vorhandene feste Bestandteile gelöst, anderseits das im Reaktionsgemisch enthaltene Phosgen zersetzt. Die letzte Gaswaschflasche ist über ein mit einem Quetschhahn *14* versehenes T-Rohr mit der Vakuumpumpe verbunden. Mit Hilfe dieses Quetschhahnes kann die Geschwindigkeit des Luftstromes bequem reguliert werden.

Zur Durchführung der Verflüchtigung in der beschriebenen Apparatur wägt man 2 bis 5 g WO_3 oder elementares Wolfram in ein etwas mehr als 5 ml Flüssigkeit aufnehmendes, 85 mm langes und 16 mm breites Schiffchen aus durchsichtigem Quarzglas oder Jenaer Duranglas und stellt die Einwaage zunächst in einen Exsikkator. Das an der Eintrittsstelle offene Reaktionsrohr wird auf 600° angeheizt und unter ständigem Durchsaugen von Außenluft langsam von links nach rechts durchgetrocknet. Dann schiebt man das Schiffchen mit der Einwaage rasch bis zu einem Drittel der Rohrlänge in das Reaktionsrohr und erhitzt die Probe durch Hin- und Herbewegen des Ofens unter ständigem Durchsaugen von Außenluft langsam auf 600°. Nach 15 Minuten schiebt man den Ofen in Richtung des Luftstromes hinter das Schiffchen und läßt die Einwaage auf etwa 200°, aber nicht tiefer abkühlen, öffnet den Glashahn *5* und verschließt die Apparatur mit dem Schliffstopfen *6*. Gleich darauf reguliert man die Strömungsgeschwindigkeit auf 20 l/h und schiebt den Ofen langsam innerhalb etwa 15 Minuten über das Schiffchen, so daß die Einwaage schließlich in der heißen Zone des Ofens zu liegen kommt. Das Fortschreiten bzw. das Ende der Verflüchtigung kann durch rasches Hin- und Herschieben des Ofens beobachtet werden. Ist das Wolframtrioxyd augenscheinlich aus dem Schiffchen verschwunden, dann läßt man die Verflüchtigung noch 10 Minuten weiterlaufen, vermindert mit Hilfe des Quetschhahnes *14* den Unterdruck auf 80 bis 100 mm im Strömungsmesser, öffnet das Reaktionsrohr durch Entfernen des Schliffstopfens *6* und bringt das Schiffchen in einen Exsikkator. Soll keine weitere Einwaage verarbeitet werden, dann schaltet man die Heizung des Ofens ab und beendigt nach kurzer Zeit auch das Durchsaugen der Luft.

Sind hingegen weitere Proben zu bearbeiten, dann saugt man nach Entfernen des Schliffstopfens *6* wieder stark an, damit sich keine Sublimationsprodukte infolge des Hin- und Herschiebens des Ofens auf die nächstfolgende Einwaage absetzen können. An der Innenwand des Reaktionsrohres abgesetzte Verflüchtigungsprodukte haften dort oft außerordentlich hartnäckig. Zu ihrer Entfernung muß man für einen recht starken Luftstrom bei 600° sorgen. Grundsätzlich soll man nach Verflüchtigung von 6 bis 8 g WO_3 das Reaktionsrohr auswechseln und mit Natronlauge und einer Rohrbürste vor der neuerlichen Verwendung reinigen.

Die Verflüchtigung wird bereits durch die Gegenwart von ganz wenig Wasser gestört. Bleibt z. B. nach der oben beschriebenen Behandlung ein wenig WO_3 hartnäckig in dem Schiffchen zurück, dann waren sicherlich die Maßnahmen für die Trocknung der Apparatur und des Luftstromes nicht hinreichend. Man darf z. B. für die Analyse nicht handelsübliche Wolframsäure, das heißt $WO_3 \cdot H_2O$, sondern nur bei 300 bis 350° vorgetrocknete Wolframsäure verwenden. Eine so entwässerte Wolframsäure nimmt beim Stehen an der Luft ziemlich schnell wieder etwa 1% Wasser auf. Man soll also die bei 300 bis 350° vorgetrocknete Wolframsäure bis zur Sublimation im Exsikkator aufbewahren.

Die Bestimmung von Natrium. Fehlermöglichkeiten und Analysenergebnisse

Zur Ausführung der flammenspektralanalytischen Na-Bestimmung wird der Verflüchtigungsrückstand mit 0,5 ml konz. HCl benetzt, auf dem Wasserbad eingetrocknet, dann mit 5 ml 0,1-n HCl aufgenommen und die erhaltene Lösung nach gründlichem Durchrühren mit einem Quarzstäbchen unmittelbar aus dem Schiffchen zerstäubt. Die Messung selbst haben wir nach der bekannten Kalibrationsmethode[5–8] mit Hilfe eines Jenaer SIF 589a Interferenzfilters unter Berücksichtigung einer HCl-(gegebenenfalls einer HCl + Alkohol-)Blindprobe durchgeführt.

Zur Überprüfung der beschriebenen Methode haben wir WO_3 mit Na^+ versetzt und die erhaltenen Proben auf Na zurückanalysiert. Einige der dabei erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Für die Analyse wurde eine entsprechende Menge NaCl-Eichlösung in das Duranglas- oder Quarzschiffchen pipettiert, mit Wasser auf ein stets gleiches Volumen verdünnt, mit dem gesondert eingewogenen WO_3 versetzt, auf dem Wasserbade eingetrocknet und schließlich 2 bis 3 Stunden lang bei 300° C vorerhitzt. Proben, die nach einer früher beschriebenen Methode hergestellt wurden[11], ergaben schwankende Resultate.

Tabelle 1. Flammenspektralanalytische Bestimmung von Na neben W

mg WO_3 Einwaage	µg Na Einwaage	µg Na gef.	Fehler %
2,9	200	198	— 1,0
22,1	200	195	— 2,5
215,4	200	188	— 6,0
2000,0	200	204	+ 2,0
5000,0	200	214	+ 7,0
2000,0	20	19	— 5,0
2000,0	50	50	0
2000,0	100	94	— 6,0
2000,0	200	204	+ 2,0
2000,0	300	294	— 2,0
2000,0	400	414	+ 3,5

Nach Tabelle 1 muß man Natriumverluste während der Verflüchtigung bei 600° C nicht befürchten. Doch werden die Ergebnisse vom Schiffchenmaterial entscheidend beeinflußt. Wir haben verschiedene Mengen der NaCl-Eichlösung in Schiffchen aus verschiedenem Material pipettiert, auf dem Wasserbad eingedampft und eine entsprechende Zeit lang der

Tabelle 2. Der Einfluß des bei der Verflüchtigung benutzten Gefäßmaterials auf die flammenspektralanalytische Bestimmung von Na

Einwaage µg Na/ml	10	20	40	40	40	40	80	Fehler %
µg Na/ml gef. nach 55 Minuten dauernder Verflüchtigung bei 600° C								
Duranglas	11	21	41	40	40	39	82	± 3,2
Quarz	10	19	40	42	38	40	79	± 2,3
Pt	5	16	35	36	35	34	73	— 18,4

Einwirkung des mit CCl_4 gesättigten Luftstromes bei 600° C ausgesetzt. Die nach Benetzung mit konz. HCl und Aufnahme mit 0,1-n HCl erhaltenen Analysenergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Danach erhält man mit Duranglas- oder Quarzschiffchen gleich gute Ergebnisse, während sich bei der Verwendung von Pt-Schiffchen ganz beträchtliche Na-Verluste zeigen. Bei 600° C diffundieren in konstanter Zeit ungefähr gleichbleibende Mengen von Na in das Pt und könen daraus nachher durch längeres Glühen wieder entfernt werden. Man kann an den Wänden des Pt-Schiffchens öfters auch Ausscheidung von C bemerken. Schiffchen aus Ag, Au oder Mo sind unbrauchbar, weil sie bei 600° C vom CCl_4 + Luft-Gemisch sehr stark angegriffen werden.

Tabelle 3. Der Einfluß der Einwaage von WO_3 auf die flammenspektralanalytische Bestimmung von Na in WO_3

g WO_3 Einwaage	% Na
0,25	0,00129
1,00	0,00125
2,00	0,00115
5,00	0,00092

Den Na-Gehalt des verwendeten WO_3, den wir z. B. bei den Analysen der Tabelle 1 in Abzug brachten, bestimmten wir durch mehrere Parallelanalysen. Dabei ergab sich jedoch, daß die Natriumwerte von der Größe der Einwaage abhängig sind (Tabelle 3). Der Grund für diese Abweichung ist uns unbekannt. Möglicherweise reißen die entweichenden Oxychloride doch etwas NaCl mit sich oder hält das in steigender Menge zurückbleibende SiO_2 der eingewogenen W-Säure entweder schon allein oder mit dem Schiffchenmaterial, gegebenenfalls auch mit den anderen Bestandteilen des Rückstandes zusammen, immer mehr Na zurück.

Das beschriebene Verfahren ist demgemäß nur für die Bestimmung von Na in reinem W oder WO_3 gut verwendbar. Das der Analyse unter-

worfene W oder WO_3 muß wenigstens so rein sein, daß es nach der Sublimation in einem CCl_4 + Luft-Gemisch bei 600° C kein WO_3 oder andere W-Verbindungen zurückläßt. Einige Verunreinigungen können die Verflüchtigung bedeutend erschweren, weil sie im Rückstand angehäuft, als Partner unbekannter Festkörperreaktionen fungieren. Zurückbleibendes WO_3 oder W-Verbindungen verraten sich durch Flammenfärbung, zu hohe Na-Ergebnisse vortäuschend. Zwar kann die Wirkung des CCl_4 durch Erhöhung der Verflüchtigungstemperatur gesteigert werden, aber nur in Grenzen. Auch die längere Sublimation bei einer gegebenen Temperatur bietet keinen Ausweg. Wurde z. B. mehr als 1% NaCl oder $CaCl_2$ bzw. mehr als 0,1% $MgCl_2$ oder H_3BO_3 zugesetzt, dann verlangte die vollständige Sublimation im Falle von NaCl und $CaCl_2$ mehr als 1 Stunde, während die Sublimation im Falle von $MgCl_2$ und H_3BO_3 auch in viel mehr als 1 Stunde nicht zu Ende geführt werden konnte. Ein geübtes Auge kann manchmal schon aus der Konsistenz des Rückstandes auf dessen Hauptbestandteil schließen. Viel Ca verursacht z. B. das Zusammenschmelzen des Rückstandes zu vielen kleinen Tröpfchen.

Enthält die zu zerstäubende Lösung soviel unlösliche Bestandteile, daß eine Verstopfung des Zerstäubers droht, dann soll man den Niederschlag lieber absitzen lassen als filtrieren, weil Filtrierpapier meßbare Mengen von Na^+ absorbiert.

Mit unserer Methode haben wir die Änderung des Na-Gehaltes bei der Herstellung von W-Stäben[12,13] für W-Spiralen der Glühbirnen untersucht und die Werte der Tabelle 4 erhalten. Demnach entweicht das meiste Na während der Reduktion des WO_3 zu W[12,13]. Beim Sintern ist der Verlust verhältnismäßig kleiner.

Tabelle 4. Die Änderung des Na-Gehaltes während der Herstellung von Wolframmetallstäben

WO_3	0,074% Na auf W berechnet
W-Pulver	0,013% Na
Gesinterter W-Stab	0,0003% Na

Bei der flammenspektralanalytischen Na-Bestimmung müssen die Na-Gehalte der Reagenzien und des Wassers gewissenhaft beachtet werden, weil einige Gläser in merklicher Menge Na^+ abgeben.

Die Bestimmung von Kalium

Grundsätzlich bleibt nach der Behandlung mit Luft und CCl_4 nicht nur das Na, sondern auch das K als Chlorid im Verflüchtigungsrückstand zurück. Es lag daher nahe, das für die Bestimmung von Na-Spuren ausgearbeitete Verfahren auch für die K-Bestimmung auszuprobieren,

weil im Falle des Gelingens die bisher für die Bestimmung des Kaliums nach *Millner* und *Neugebauer*[3] nötige Zeit eingespart werden könnte. Wir haben deshalb eine weitere Versuchsreihe mit den in Tabelle 5 angegebenen Resultaten durchgeführt, wobei eine KCl-Eichlösung und Jenaer SIF 786a Interferenzfilter verwendet wurden. Es stellte sich heraus, daß sich im Falle des Duranglasschiffchens ein Ionenaustausch zwischen K^+ und Na^+ abspielt, weil statt des verschwundenen K^+ mit guter Annäherung eine äquivalente Menge Na^+ zurückgemessen werden konnte. Bei Verwendung von Quarzglas konnte man das fehlende K in ähnlicher Weise nicht wiederfinden. Die Chemisorption des K^+ blieb jedoch aus und man erhielt bei Benützung von Quarzschiffchen gute Analysenwerte für K, wenn die Verflüchtigungstemperatur nicht über 450° C gehalten wurde. Bei dieser Temperatur kann man also mit der hier beschriebenen Methode gleichzeitig gute Na- und K-Werte erhalten. Wir haben unsere Methode mit dem Verfahren von *Millner* und *Neugebauer* verglichen und übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Allerdings braucht die Sublimation bei 450° C fast doppelt soviel Zeit wie bei 600° C. Mit Duranglasschiffchen erhielten wir auch bei 450 bzw. 320° C schlechte Ergebnisse.

Tabelle 5. Der Einfluß des bei der Verflüchtigung benutzten Gefäßmaterials auf die flammenspektralanalytische Bestimmung von K

Einwaage µg K/ml.....	5	10	15	20	30	40	60	Fehler %
µg K/ml gef. nach 55 Minuten dauernder Verflüchtigung bei 600° C								
Duranglas	0	0	0	0	0	3	8	— 97
Quarz	0	4	7	11	18	21	43	— 53

Man kann natürlich auch andere K-Bestimmungsmöglichkeiten in Betracht ziehen. Es ist z. B. merkwürdig, daß man bei der bekannten Natriumkobaltinitritmethode noch nie an die flammenspektralanalytische Bestimmung des Kaliums im Niederschlag gedacht hat, obzwar zahlreiche Methoden bekannt sind, bei denen das Co bzw. das NO_2 dieses Niederschlages kolorimetriert, das NO_2 titriert wird. Man erhielte sicher ganz gute Ergebnisse, wenn man z. B. aus der Lösung, die man nach *Millner* und *Neugebauer*[3] nach Fällung mit $AgNO_3$ und Filtration erhält, das K als Kobaltinitrit fällen, in verd. HNO_3 lösen und die erhaltene Lösung schließlich zerstäuben würde. Bei der Millner-Neugebauer-Methode ist das Adsorptionsgleichgewicht an der Oberfläche des Silberwolframates infolge des großen Na-Überschusses für die K-Bestimmung günstig; dennoch könnte vielleicht eine weitere Verfeinerung durch Hinzugabe anderer Ionen erreicht werden. Die Erprobung anderer Schwermetallkobaltinitrite[14] bietet ebenfalls neue Möglichkeiten.

Die Schnelligkeit des flammenspektralanalytischen Verfahrens kann natürlich nur dann erfolgreich ausgenützt werden, wenn alle in Frage kommenden Alkali- und Erdalkalimetalle mit einem Trennungsgang erfaßt werden können. In dieser Hinsicht ist also die beschriebene Methode aussichtsreich.

Die Bestimmung von Calcium

Auch in Hinblick auf die Bestimmung von Ca-Spuren in W haben wir die besprochene Trennungsmethode untersucht. Der Einfluß des Schiffchenmaterials ergab mit $CaCl_2$-Eichlösungen und Jenaer SIF 624a Interferenzfilter die Werte der Tabelle 6. Diese regten uns zu Ca-Be-

Tabelle 6. Der Einfluß des bei der Verflüchtigung benutzten Gefäßmaterials auf die flammenspektralanalytische Bestimmung von Ca

Einwaage µg Ca/ml	10	20	40	40	40	40	80	Fehler %
µg Ca/ml gef. nach 55 Minuten dauernder Verflüchtigung bei 600° C								
Duranglas	9	19	40	39	40	38	78	— 3,6
Quarz	10	19	40	40	38	40	78	— 1,8

stimmungen in Gegenwart von W an, die ganz analog durchgeführt wurden, wie die Na-Bestimmungen der Tabelle 1. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7 angeführt. Demnach erhält man oberhalb

Tabelle 7. Flammenspektralanalytische Bestimmung von Ca neben W

mg WO_3 Einwaage	µg Ca Einwaage	µg Ca gef.	Fehler %
2,9	200	190	— 5,0
25,0	200	200	0
35,6	200	200	0
195,8	200	193	— 3,5
202,4	200	195	— 2,5
2000,0	200	210	+ 5,0*
2000,0	200	208	+ 4,0*
5000,0	200	260	+ 30,0*

* Merkliche Flammenfärbung durch W-Verbindungen.

einer gewissen Einwaage auch dann keine guten Ergebnisse, wenn man die Verflüchtigung länger als 1 Stunde fortsetzt, weil im Schiffchen immer wieder flammenfärbende W-Verbindungen zurückbleiben. Wir haben als Ursache den mit der Einwaage steigenden SiO_2-Gehalt in Verdacht gezogen und deshalb Ca-Bestimmungen auch in Gegenwart

von SiO_2 durchgeführt. Bei der einen Serie wurden $CaCl_2$- und Si-Standardlösungen in durchsichtige Quarzschiffchen pipettiert, langsam eingetrocknet und dann bei 600° C 55 Minuten lang der Wirkung des mit CCl_4 gesättigten Luftstromes ausgesetzt. Die Si-Standardlösung wurde aus frisch dest. Tetraäthylsilikat mit einem spezifischen Gewicht von 0,933 und einem Siedepunkt von 167° C durch Verdünnen mit Äthylalkohol zubereitet. Nach der Einwaage der Standardlösungen in das Schiffchen wurde mit HCl wenig angesäuert und zwecks vollständiger Hydrolyse 24 Stunden stehengelassen. Erst nachher haben wir langsam eingedampft und der Einwirkung des CCl_4 ausgesetzt. Bei der anderen Serie wurde ähnlich verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß hier bei jeder Bestimmung auch 2 g WO_3 hinzugefügt wurden. So haben wir die Werte der Tabelle 8 erhalten. Das SiO_2 stört also in Abwesenheit

Tabelle 8. Der Einfluß von Si auf die flammenspektralanalytische Bestimmung von Ca bei Abwesenheit und Anwesenheit von WO_3

µg Ca Einwaage	µg Si Einwaage	g WO_3 Einwaage	µg Ca gef.	W-Flammenfärbung
200	0	0	207	—
200	20	0	217	—
200	200	0	195	—
200	200	0	192	—
200	2000	0	211	—
200	0	2	230	+
200	20	2	260	+
200	200	2	240	+
200	200	2	230	+
200	2000	2	225	+

von WO_3 die Bestimmung des Ca nicht, während in Gegenwart von WO_3 immer W zurückgehalten wird, das die Ca-Bestimmung stört. Offenbar wird der Plusfehler durch das Ansteigen des Si-Gehaltes nicht beeinflußt.

Wie man sieht, können mit der beschriebenen Methode Na, K und Ca in reinem W bzw. WO_3 nach einem Trennungsgang flammenspektralanalytisch bestimmt werden. Die Verhältnisse sind aber auch bei diesem Verfahren ziemlich schwierig und gestatten zur Zeit noch nicht, eine allgemein brauchbare Vorschrift anzugeben.

Herrn Direktor *T. Millner* danken wir auch an dieser Stelle für die Förderung unserer Arbeit und Herrn Direktor *F. Kömüves* für die Genehmigung der Publikation.

Zusammenfassung

Mit der beschriebenen Methode können 10^{-2} bis 10^{-5}% Na bzw. 10^{-2} bis 10^{-4}% K und Ca in W-Metall und W-Oxyden bestimmt werden. Dabei wird das W mittels CCl_4 vertrieben. Na, K und Ca werden im Rückstand flammenspektralanalytisch ermittelt. Das Material des Schiffchens, aus dem die Probe verflüchtigt wird, und die Verflüchtigungstemperatur beeinflussen die Analysenergebnisse. Die beschriebene Methode kann prinzipiell für die Bestimmung aller Alkali- und Erdalkalimetalle benutzt werden, doch benötigt eine allgemein anwendbare Methode noch weitere Untersuchungen.

Summary

The methods described here permit the determination of 10^{-2} to 10^{-5}% Na or 10^{-2} to 10^{-4}% K and Ca in W metal and W oxides. The tungsten is driven off by means of carbon tetrachloride. Na, K, and Ca are determined in the residue by flame photometry. The material of the boat, from which the sample is volatilized, and the volatilization temperature affect the analytical findings. Fundamentally, the method described here can be used for the determination of all alkali- and alkaline earth metals. However, a method which is applicable in such a general sense requires more testing.

Résumé

Les méthodes décrites permettent de déterminer des teneurs de 10^{-2} à 10^{-5}% de sodium ou encore de 10^{-2} à 10^{-4}% de potassium et de calcium dans le tungstène métallique et les oxydes de tungstène. Le tungstène est éliminé à l'aide de CCl_4. Le sodium, le potassium et le calcium sont dosés dans le résidu par spectrométrie de flamme. Le matériau de la petite nacelle dans laquelle la prise d'essai est vaporisée et la température de vaporisation ont une influence sur les résultats obtenus. La méthode décrite peut être utilisée en principe pour le dosage de tous les métaux alcalins et alcalino-terreux. Toutefois, les études doivent être poursuivies pour cette généralisation d'emploi.

Literatur

[1] *T. Millner*, Die Rolle nützlicher Verunreinigungen und Fehlordnungen in der Metallographie des Wolframmetalls (in ungar. Sprache). Budapest: Mérnöki Továbbképző Intézet Verlag. 1953.

[2] *T. Millner*, Acta Techn. Acad. Sci. Hung. **17**, 67 (1957) und M. T. A. Müsz. Tud. Oszt. Kösl. **21**, 243 (1957).

[3] *T. Millner* und *J. Neugebauer*, Magyar Kémiai Folyóirat **57**, 321 (1951).

[4] *A. J. Hegedüs* und *M. Dvorszky*, Ber. Forschungsinst. f. d. nachrichtentechnische Industrie, Nr. 30. Budapest: 1953.

[5] *A. J. Hegedüs* und *E. Pungor*, Flammenphotometrie (in ungar. Sprache). Budapest: Mérnöki Továbbképző Intézet Verlag. 1955.

[6] *R. Mavrodineanu* und *H. Boiteux*, L'analyse spectrale quantitative par la flamme. Paris: Masson. 1954.

[7] *R. Herrmann*, Flammenphotometrie. Berlin: Springer-Verlag. 1956.

[8] *F. Burriel-Martí* und *J. Ramírez-Muñoz*, Flame Photometry. Amsterdam: Elsevier. 1957.

[9] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 54. Berlin: Verlag Chemie. 1933. S. 23, 95, 98, 158.

[10] *L. Moser* und *K. Schmidt*, Mh. Chem. **47**, 313 (1926).

[11] *A. J. Hegedüs*, *T. Millner*, *J. Neugebauer* und *K. Sasvári*, Z. anorg. Chem. **281**, 70 (1955).

[12] *C. J. Smithells*, Tungsten. London: Chapman and Hall. 1952.

[13] *T. Millner* und *P. Túry*, Wolframfabrikation (in ungar. Sprache). Budapest: Mérnöki Továbbképző Intézet Verlag. 1944.

[14] *R. Fresenius* und *G. Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Band Ia. Berlin: Springer-Verlag. 1940. S. 186, 214.

Aus dem Zentralen medizinisch-chemischen Laboratorium in Zagreb

Die Bestimmung des Eisens in Pferdeserum

Von

Ibrahim Ruždić und Vladimir Gregorovič

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 9. Juli 1958)

Bei Untersuchungen der infektiösen Hepatitis, die unlängst in diesem Laboratorium durchgeführt wurden, zeigte sich die Notwendigkeit, auch die Eisenmenge in Pferdeserum zu bestimmen. Die Art, die wir gewöhnlich bei der Bestimmung des Eisens im menschlichen Serum anwandten[1,2], erwies sich in diesem Falle als unbrauchbar, weil das Filtrat, das man nach Entfernung des gelatineartigen Niederschlags der Serumproteine erhält, stets so trübe war, daß man darin die Menge des vorhandenen Eisens nicht feststellen konnte. Solche Trübungen traten übrigens auch manchmal bei der Bearbeitung des menschlichen Serums auf, wenn dessen γ-Globulin-Fraktion stark vermehrt war. Auch *Ramsay*[3] führt in seiner neuesten Arbeit an, daß die Serumproteine der Ratten, Schafe und Rinder oft hartnäckige Trübungen verursachen, wenn man das Serum nach der von ihm empfohlenen Art aufarbeitet. Wir suchten daher nach einer geeigneten Vorbehandlung des Serums, um dessen Eisengehalt über den Eisen(II)-Dipyridyl-Komplex bestimmen zu können.

Experimenteller Teil

Alle Chemikalien müssen so vollständig wie möglich von Eisenspuren befreit werden. Eisessig und Trichloressigsäure müssen in einer Schliffapparatur redestilliert werden, während α,α'-Dipyridyl und Hydrochinon nicht eigens gereinigt werden müssen. Als Filtrierpapier verwendeten wir Whatman Nr. 42 oder S & S 589 III. Es muß vor Gebrauch mit Salzsäure und Wasser gewaschen werden.

Reagenzien

1. Eisenfreies Wasser, erhalten durch Destillation aus einer Schliffapparatur.

2. Trichloressigsäure, 20%ige wäßrige Lösung.

3. Hydrochinon, 2%ige wäßrige Lösung (stets frisch hergestellt).

4. Natronlauge, 10%ig.

5. Eisenreagens. 0,5-m Acetatpuffer, p_H 4, mit 0,5% α,α'-Dipyridyl. In einem 100-ml-Meßkolben löst man 6,6045 g Na-Acetat in 9 ml Eisessig, gibt 0,5 g α,α'-Dipyridyl zu und füllt bis zur Marke auf.

6. Die Standardlösung haben wir mit Eisen(III)-ammoniumsulfat zubereitet.

Ausführung der Bestimmung

Die *Extinktionsmessungen* wurden bei einer Wellenlänge von 520 nm und einer Schichtdicke von 2,999 cm mit dem Spektralphotometer von Zeiss durchgeführt. Um Verunreinigungen zu verhindern, müssen alle Glasgeräte nach einer der früher erwähnten[4,5] Methoden gewaschen werden. Bei der Blutentnahme verwendeten wir nur nichtrostende Stahlnadeln ohne Spritze und fingen das Blut unmittelbar in einer Eprouvette auf.

2 ml Serum werden mit 6 ml Wasser und 2 ml 20%iger Trichloressigsäure in der Eprouvette vermischt und 10 Minuten im Wasserbad bei 90 bis 95° C erhitzt. Währenddessen wird öfters gut durchgemischt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird filtriert. Vom klaren Filtrat pipettiert man 5 ml in eine Eprouvette, die eine Marke bei 15 ml trägt. Auf dieselbe Art wird eine Blindprobe vorbereitet: In eine gleiche Eprouvette bringt man 1 ml 20%ige Trichloressigsäure, mischt mit 4 ml dest. Wasser, erhitzt am Wasserbad 10 Minuten auf 90 bis 95° C und kühlt auf Zimmertemperatur ab. In jede Eprouvette gibt man 0,3 ml NaOH, 2 ml Reagens, 0,2 ml 2%iges Hydrochinon und füllt mit Wasser auf 15 ml auf.

Die Intensität der so entwickelten Farbe mißt man bei 520 nm und einer Schichtdicke von 3 cm. Den Gehalt des Eisens im Serum liest man an der Eichkurve ab.

Überprüfung des neuen Verfahrens

Bei dieser Bearbeitung erhält man ein ganz klares Filtrat ohne Rücksicht auf Provenienz und Art des Serums und kann das Eisen mit der gleichen Genauigkeit bestimmen, wie in einer wäßrigen Lösung. Die sonstigen Serumbestandteile haben keinerlei störenden Einfluß auf die Ergebnisse der Eisenbestimmung. Dem Wasser bzw. dem Serum zugefügte Eisenmengen ergaben bei der photometrischen Bestimmung Werte, die einer linearen Beziehung zwischen Konzentration und Extinktion entsprechen. Dies konnten wir experimentell feststellen. 10 Lösungen mit zunehmendem Eisengehalt von 0,0 bis 5,0 μg wurden je viermal

Tabelle 1. Bestimmung zugesetzter Mengen Eisen

μg Fe/ml	Extinktion							
	in Wasser				in Serumfiltrat			
0,0					0,056	0,055	0,056	0,056
0,5	0,018	0,018	0,017	0,018	0,071	0,071	0,073	0,073
1,0	0,035	0,036	0,036	0,036	0,089	0,089	0,088	0,089
1,5	0,053	0,053	0,052	0,053	0,108	0,108	0,110	0,110
2,0	0,071	0,072	0,072	0,072	0,131	0,131	0,127	0,127
2,5	0,087	0,088	0,088	0,088	0,142	0,143	0,143	0,143
3,0	0,103	0,103	0,104	0,104	0,162	0,162	0,163	0,162
3,5	0,126	0,127	0,127	0,127	0,179	0,179	0,181	0,181
4,0	0,144	0,144	0,143	0,144	0,199	0,199	0,201	0,201
4,5	0,161	0,163	0,162	0,162	0,215	0,216	0,216	0,215
5,0	0,180	0,180	0,179	0,180	0,236	0,236	0,236	0,236

analysiert (Tabelle 1). Aus den hierbei erhaltenen Resultaten ergab sich für reine wäßrige Lösungen folgende lineare Gleichung:

$$Y = -0{,}0011 + 0{,}0361\,X$$

und für das Serum:

$$Y = 0{,}0545 + 0{,}0361\,X.$$

Die Fehler bei solchen Bestimmungen sind klein und betragen für Wasser $\pm\,0{,}0009\,\mu$g und für Serum $0{,}0010\,\mu$g (t-Funktion: $P = 0{,}001$). Die Konstante der ersten Gleichung $-\,0{,}0011$ ist nicht verläßlich, weil sie fast dem Werte des Fehlers $\pm\,0{,}0009\,\mu$g gleichkommt. Das ist auch verständlich, weil im Wasser die Anfangskonzentration des Eisens null ist. Die Konstante der zweiten Gleichung beträgt $-\,0{,}0545$. Sie entspricht der Konzentration des Eisens im nativen Serum und ist verläßlich, weil der Fehler nur $\pm\,0{,}0010\,\mu$g ausmacht. Daraus ist ersichtlich, daß die Konstante der ersten Gleichung $-\,0{,}0011$ vernachlässigt werden kann; daher lautet die erste Gleichung

$$Y = 0{,}0361\,X$$

und entspricht einer Geraden, die durch den Ausgangspunkt des Koordinatensystems geht (Abb. 1). Die Gerade für das Serum läuft parallel mit der Geraden für das Wasser und schneidet die Y-Achse des Koordinatensystems bei $-\,0{,}0545$.

Die Richtungskoeffizienten beider Gleichungen sind größer als Null (t-Funktion: $P < 0{,}001$). Sie sind untereinander innerhalb der Fehlergrenzen gleich (t-Funktion: $P = 0{,}26466$), was durch folgende Formel festgestellt wurde:

$$\sqrt{\frac{\Sigma\,(y_1 - y_1')^2 + \Sigma\,(y_2 - y_2')^2}{n_1 + n_2 - 4}\;\frac{1}{\Sigma\,(x_1 - \bar{x}_1)^2}\;\frac{1}{\Sigma\,(x_2 - \bar{x}_2)^2}},$$

in der b_1 der Richtungskoeffizient für die Gleichung des Wassers ist und b_2 der für das Serum; y_1 sind die gemessenen Extinktionswerte des

Eisens in Wasser, und y_2 die im Serum; y_1' sind die errechneten Extinktionswerte des Eisens im Wasser und y_2' die im Serum; x_1 ist die Eisenmenge, die dem Wasser, und x_2 jene, die dem Serum zugefügt wurde; n_1 bezeichnet die Zahl aller Bestimmungen in Wasser und n_2 die im Serum.

$$\bar{x}_1 = \frac{\Sigma x_1}{n_1}, \quad \bar{x}_2 = \frac{\Sigma x_2}{n_2}.$$

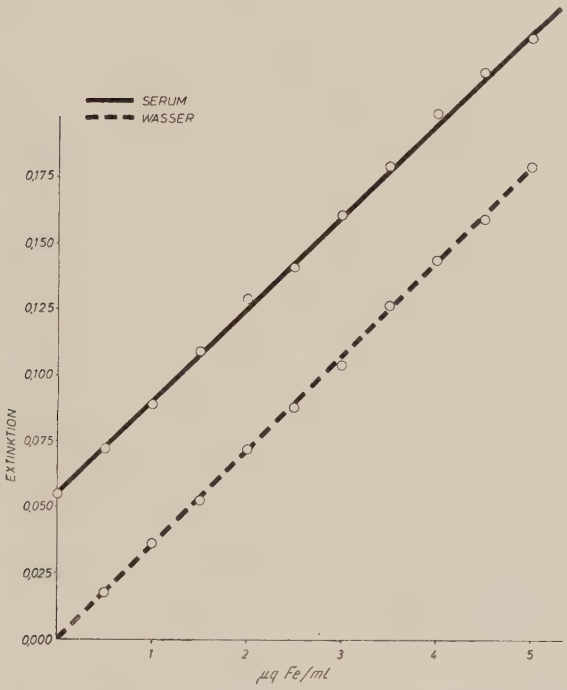


Abb. 1. Bekannte Eisenkonzentrationen und ihre Extinktionsmittelwerte

In unserem Fall sind die Richtungskoeffizienten nicht nur in statistischer Hinsicht gleich, sondern auch numerisch, sogar noch in der 4. Dezimale.

Diskussion

Die angegebene Methode der Eisenbestimmung im Serum ist gleich verläßlich für alle Konzentrationen zwischen 0,0 und 5,0 µg, die bei der Bestimmung des Eisens im Pferdeserum in Betracht kommen, da die Bestandteile des Serums auf die Genauigkeit der Bestimmung des zugefügten Eisens keinen Einfluß haben. Die Fehler bei dieser Bestimmungsweise sind klein; die Meßwerte entsprechen dem Beerschen Gesetz.

Durch die Anwendung dieser einfachen und raschen Methode kann man das Eisen im Serum auch bei Serienarbeiten mit großer Genauigkeit bestimmen.

Die Resultate unserer Untersuchungen, die mit den Angaben von *Tinden*[6] übereinstimmen, zeigen, daß man bei solcher Bearbeitung des Serums das Eisen auch quantitativ aus dem Niederschlag der Serumproteine extrahieren kann.

An dieser Stelle möchten wir auch Herrn Dr. *M. Bajzer* vom Zentralen hygienischen Institut in Zagreb für die statistische Bearbeitung unsere Resultate danken.

Zusammenfassung

Daß die Bestandteile des Serums die Genauigkeit der Bestimmung des Eisens nicht im mindesten beeinflussen, wird durch die Tatsache bewiesen, daß die Richtungskoeffizienten der Gleichungen für die Bestimmungen in Wasser und in Serum völlig identisch sind.

Die beschriebene Methode der Bestimmung des Eisens in Pferdeserum hat sich als zuverlässig erwiesen. Die Fehler der Bestimmung sind minimal. Das Eisen wird mit Trichloressigsäure bei 90 bis 95° C extrahiert. Dem Serum zugegebenes Eisen(III) wurde quantitativ wieder gefunden.

Summary

The fact that the directional coefficients of the equations for the determinations in water and in serum are completely identical proves that the constituents of the serum do not affect the accuracy of the determination of the iron in the slightest.

The method described for determining iron in horse serum has been found to be reliable. The errors of the determination are minimal. The iron is extracted with trichloroacetic acid at 90–95° C. Iron(III) added to the serum was recovered quantitatively.

Résumé

Il a été possible d'établir que les constituants du sérum n'ont aucune influence sur la précision du dosage du fer. Cette assertion résulte du fait que les coefficients de pente des équations utilisées pour le dosage du fer sont absolument identiques pour l'eau et pour le sérum. La méthode décrite pour le dosage du fer dans le sérum de cheval peut être appliquée avec sûreté. L'erreur de la détermination est très faible. Le fer est extrait par l'acide trichloracétique à une température comprise entre 90 et 95° C. Le fer(III) préalablement introduit dans le sérum, y a été retrouvé quantitativement.

Literatur

[1] *W. N. M. Ramsay*, Biochemic. J. **53**, 227 (1953).
[2] *W. N. M. Ramsay*, Biochemic. J. **57**, XVII (1954).
[3] *W. N. M. Ramsay*, Clin. Chim. Acta **2**, 214 (1957).
[4] *L. Heilmeyer* und *K. Plötner*, Das Serumeisen und die Eisenmangelkrankheit. Jena: Fischer. 1937.
[5] *G. Barkan* und *B. S. Walker*, J. Biol. Chem. **135**, 37 (1940).
[6] *P. Trinder*, J. Clin. Pathol. **9**, 170 (1956).

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana, Jugoslawien

Über den 3,4-Benzpyrengehalt im Rauchkammerruß

Von

J. Kolšek, M. Perpar und **M. Žitko**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. August 1958)

Es wird angenommen, daß das carcinogene 3,4-Benzpyren im Ruß auf die gleiche Weise wie im Teer gebildet wird, nämlich durch unvollkommene Verbrennung und durch den pyrogenen Zerfall organischer Substanzen. Mit der Bildung von 3,4-Benzpyren muß überall dort gerechnet werden, wo eine Verbrennung oder ein Röstprozeß organischer Substanzen stattfindet. Da 3,4-Benzpyren im Schornsteinruß entdeckt wurde[1], durfte angenommen werden, daß sich diese Verbindung auch im Ruß der Rauchkammern findet.

Wir haben den Ruß aus Fleischwarenrauchkammern, die mit Buchenholz beheizt waren, einer Analyse unterworfen. Der Ruß wurde in einem Soxhletapparat extrahiert; als geeignetes Lösungsmittel hat sich Benzol bewährt. Der erhaltene Extrakt wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, der unverseifbare Rückstand blieb im Benzol zurück. Nach dem Eindampfen bis zur Trockne wurde der Rückstand in Cyklohexan gelöst und diese Lösung papierchromatographisch untersucht. Wir benutzten zu diesem Zweck acetyliertes Papier (Schleicher & Schüll Nr. 2043b), das von *Wieland* und *Kracht*[2] zur Analyse mehrkerniger Aromaten vorgeschlagen wurde. Auf dem Papierchromatogramm wurden 10 Komponenten festgestellt, die an Hand ihrer Fluoreszenz im UV-Licht nachgewiesen werden konnten. Um die Anwesenheit von 3,4-Benzpyren feststellen zu können, ließen wir diese Substanz parallel laufen. Wir arbeiteten nach der absteigenden Methode, als Fließmittel diente ein Methanol-Chloroform-Gemisch (3 : 1)[3]. Das Entwickeln der Chromatogramme erfolgte bis zum Überfließen und dauerte zirka 48 Stunden. Die Reihenfolge der fluoreszierenden Flecke auf dem Chromatogramm ergibt sich aus Tabelle 1.

Tabelle 1

Nr.	Fluoreszenzfarbe im UV-Licht	Nr.	Fluoreszenzfarbe im UV-Licht
1	Gelbgrün	6	Hellblau
2	Intensiv blau	7	Blauviolett
3	Hell blaugrün	8	Hellblau
4	Dunkelblau	9	Gelbgrün
5	Gelbgrün	10	Hell blaugrün

Neben diesen Komponenten blieb auf dem Startpunkt eine schwach braungefärbte Farbzone zurück. Die zweite Komponente, die im UV-Licht intensiv blau fluoreszierte, entspricht ihrer Wanderungsgeschwindig-

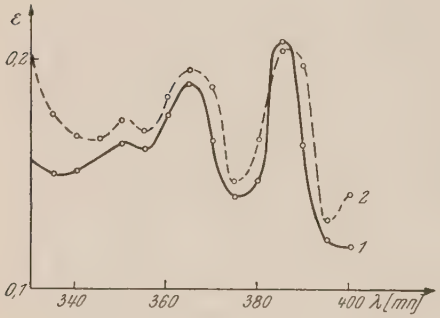


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren von reinem 3,4-Benzpyren (*1*) und der 3,4-Benzpyrenfraktion aus Ruß (*2*)

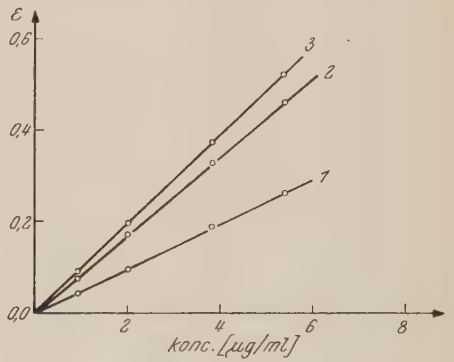


Abb. 2. Eichkurve für reines 3,4-Benzpyren nach der Elution aus Papier
1 Absorptionsmaximum bei 350 nm; *2* Absorptionsmaximum bei 365 nm; *3* Absorptionsmaximum bei 385 nm

keit nach dem 3,4-Benzpyren. Um dies ganz sicherzustellen, wurde der fluoreszierende Fleck ausgeschnitten und in einem Mikroextraktor mit Äthanol eluiert, das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand in Cyklohexan aufgenommen. Das UV-Spektrum war demjenigen des reinen 3,4-Benzpyrens gleich (Abb. 1). Die anderen Komponenten auf dem Chromatogramm wurden nicht näher identifiziert.

Beim Vergleich der UV-Spektren zeigte sich, daß das Spektrum von 1,12-Benzperylen demjenigen von 3,4-Benzpyren sehr ähnlich ist. Daher wurden zum eindeutigen Nachweis noch einige Versuche durchgeführt. Da eine gute Abtrennung des 3,4-Benzpyrens von 1,12-Benzperylen auf Aluminiumoxyd nicht möglich ist[4], ließen wir ein Gemisch dieser beiden Substanzen über acetyliertes Papier laufen, wobei wiederum das gleiche Fließmittel (Methanol-Chloroform 3 : 1) angewendet wurde. Bei 24° zeigte 3,4-Benzpyren den R_f-Wert 0,08, 1,12-Benzoperylen dagegen

0,22. Da also die Wanderungsgeschwindigkeiten beider Substanzen deutlich verschieden sind, kann angenommen werden, daß die Komponente Nr. 2 reines 3,4-Benzpyren darstellt und nicht etwa durch 1,12-Benzperylen verunreinigt ist.

Um wenigstens den annähernden 3,4-Benzpyrengehalt im Ruß zu bestimmen, wurde mit einem authentischen Muster der reinen Substanz die Eichkurve aufgestellt (Abb. 2). Die Messungen im UV-Wellenbereich (3,4-Benzpyren wies in gutem Einklang mit Angaben der Literatur folgende Maxima auf: 350 nm, 365 nm und 385 nm) wurden mit dem Spektralphotometer Beckman DU durchgeführt. Genau gemessene Mengen einer 3,4-Benzpyrenlösung in Cyklohexan wurden chromatographiert und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels die ausgeschnittene fluoreszierende Zone mit Äthanol erschöpfend extrahiert, bis im UV-Licht keine Fluoreszenz auf dem Papier mehr feststellbar war. Nach dem Abtreiben des Äthanols wurde der Rückstand in Cyklohexan gelöst und mit dieser Lösung die Extinktionsmessung durchgeführt. In gleicher Weise wurden nach chromatographischer Trennung des Unverseifbaren aus 200 g Ruß die entsprechenden 3,4-Benzpyrenzonen eluiert und zur Messung gebracht. Um eine genügende 3,4-Benzpyrenkonzentration zu erreichen, war es nötig, die entsprechenden Flecke einer größeren Anzahl von Chromatogrammen vereinigt zur Elution zu bringen. Die auf diese Weise im Rauchkammerruß festgestellte 3,4-Benzpyrenmenge beläuft sich auf $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ %.

Weitere Versuche hatten zum Ziel, 3,4-Benzpyren im Extrakt der geräucherten Fleischwaren festzustellen. Beim Räuchern werden die Fleischerzeugnisse bei einer Temperatur von etwa 95° 0,5 bis 50 Stunden in den Kammern belassen. Die während dieser Zeit eventuell gebildete 3,4-Benzpyrenmenge ist so gering, daß in keinem Fall die Anwesenheit dieser carcinogenen Substanz in geräucherten Fleischerzeugnissen nachgewiesen werden konnte.

Zusammenfassung

Die Anwesenheit von 3,4-Benzpyren in Rauchkammerruß konnte papierchromatographisch nachgewiesen werden. R_f-Wert und UV-Spektrum des isolierten Produktes erwiesen dessen Identität mit einer Vergleichsprobe. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme durch Elution und Extinktionsmessung ergab die Anwesenheit von $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ % 3,4-Benzpyren in Rauchkammerruß. Im Extrakt geräucherter Fleischwaren ist die Menge dieser carcinogenen Substanz jedoch so gering, daß ihr Nachweis nicht möglich war.

Summary

The presence of 3,4-benzpyrene in smoking chamber soot could be demonstrated by paper chromatography. The R_f-value and the UV spectrum of

the isolated product proved its identity with a comparison sample. The quantitative analysis of the chromatogram by elution and extinction measurement showed the presence of $1.9 \cdot 10^{-3}\%$ of 3,4-benzpyrene in smoking chamber soot. However, the amount of this carcinogenic material in the extract of smoked meat products was so slight that it was impossible to detect it.

Résumé

On a identifié par chromatographie sur papier la présence du benzopyrène-3,4 dans les suies de chambres à fumer. La valeur du R_f et le spectre UV du produit isolé ont montré son identité avec un échantillon de référence. L'exploitation quantitative du chromatogramme par élution et mesure d'extinction a montré la présence d'une teneur de $1{,}9 \cdot 10^{-3}\%$ de benzopyrène-3,4 dans les suies des chambres à fumer. Toutefois dans les extraits de viandes fumées les quantités présentes de cette substance carcinogène sont si faibles que son identification n'a pas été possible.

Literatur

[1] *H. L. Falk* und *P. E. Steiner*, Cancer Res. **11**, 318 (1951); **12**, 30 (1952).
[2] *Th. Wieland* und *W. Kracht*, Angew. Chem. **69**, 172 (1957).
[3] *W. Kracht*, Privatmitteilung.
[4] *P. Wedgwood* und *R. L. Cooper*, Analyst **78**, 170 (1953).

Institut für Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Praha, und Forschungsinstitut für Pharmazie und Biochemie, Praha, Tschechoslowakei

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen

I. Wirksamkeit von Verbrennungskatalysatoren

Von

Jiří Horáček und **Jiří Körbl**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 5. November 1958)

Man kann die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in organischen Verbindungen in drei Teilvorgänge unterteilen, denen weitgehend ihre besondere Problematik zukommt. Diese sind die eigentliche Verbrennung der organischen Substanz, die Unschädlichmachung der Verbrennungsprodukte störender Elemente und schließlich die Bestimmung des Kohlendioxyds und des Wassers (vgl. [1]). In der vorliegenden Mitteilung befassen wir uns ausschließlich mit dem erstgenannten Teilvorgang, das heißt mit der Verbrennung der organischen Substanz.

In neuerer Zeit bilden sich immer klarer zwei methodische Richtungen aus: einerseits die Verbrennung ohne Katalysator im leeren Rohr[2,3] und anderseits an wirksamen Katalysatoren. Die Verbrennung im leeren Rohr stellt im Prinzip die einfachste Form der Mineralisierung der Probe dar. Die teuren Quarzapparaturen, die Arbeit bei hohen Temperaturen und schließlich auch die oft beträchtliche Abhängigkeit des Gelingens der Analyse von der sachgemäßen Arbeit bei der eigentlichen Verbrennung verhindern jedoch die weitere Verbreitung der auf diesem Prinzip beruhenden Methoden in der Routine-Praxis. Die Methoden mit Verwendung eines Katalysators sind von diesem Gesichtspunkt aus wesentlich weniger anspruchsvoll. Die Katalysatoren setzen sich immer mehr im gesamten Gebiet chemischer Tätigkeit durch. Durch ihre Anwendung wird in eleganter und schonender Weise das beabsichtigte Ziel erreicht, das ohne Katalysator unerreichbar oder nur mit großen Schwierigkeiten

realisierbar wäre. Die katalytische Oxydation organischer Verbindungen in der Elementaranalyse stellt also eine fortschrittliche, den Tendenzen der modernen Chemie entsprechende Arbeitsweise dar.

Die Vorteile der Anwendung von Verbrennungskatalysatoren in der Elementaranalyse sind nur dann eindeutig, wenn es sich um höchst wirksame Katalysatoren handelt, die es gestatten, die Verbrennungstemperatur wesentlich herabzusetzen und gleichzeitig die Katalysatorfüllung beträchtlich zu verkürzen. Im Verlaufe der langjährigen Entwicklung der Elementaranalyse wurde eine ganze Reihe von Oxydationsfüllungen des Verbrennungsrohres vorgeschlagen[4–11,13–15]. Es fehlt jedoch bisher eine objektive Bewertung der hierfür vorgeschlagenen Substanzen von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus.

Um sich für einen bestimmten Katalysator als den besten entscheiden zu können, ist es unserer Ansicht nach notwendig, bei allen bekannten Katalysatoren die niedrigste Temperatur herauszufinden, bei der die Oxydation einer Reihe ausgewählter Substanzen quantitativ verläuft. Wir halten es für wenig vorteilhaft, für eine derartige Untersuchung komplizierte organische Verbindungen zu verwenden, bei denen schon vor der Berührung mit dem Katalysator Pyrolyse eintritt, da auch in Fällen, wo deren Produkte bekannt sind, der Verlauf der Pyrolyse und die Zusammensetzung dieser Produkte in beträchtlichem Ausmaß von der jeweiligen Manipulation bei der Verbrennung, das heißt von der Art des Erhitzens der Probe u. dgl. abhängig sein können.

Die ersten Versuche führten wir mit Essigsäure aus, die dem Sauerstoffstrom auf einfache Art in praktisch konstanter Menge beigemischt werden kann. Sie biete tdie Möglichkeit der einfachen Bestimmung der unverbrannten Substanz sowie des Produktes der unvollkommenen Verbrennung — des Formaldehyds. Versuche mit weiteren Substanzen, z. B. mit Methan, werden Gegenstand weiterer Mitteilungen sein.

Experimenteller Teil

Apparatur (Abb. 1)

Regulierungs- und Reinigungseinrichtung: Der Sauerstoff wird aus einer Stahlflasche durch ein Reduzierventil über einen Druckregler, einen Blasenzähler mit Chrom-Schwefelsäure und ein mit Natronasbest und wasserfreiem Magnesiumperchlorat (Anhydrone) gefülltes Trockenrohr entnommen und tritt unter einem Druck von 10 cm Wassersäule in die Apparatur ein. Er wird zunächst in eine Waschflasche mit 50 ml Eisessig geleitet, die mit Hilfe eines Ultrathermostaten auf 25° C gehalten wird, wodurch die Beladung des Sauerstoffs mit gleichbleibenden Mengen von Essigsäuredämpfen gewährleistet ist. Das Gemisch wird dann direkt in das Verbrennungsrohr geleitet. Die Geschwindigkeit des Sauerstoff-

stromes wurde bei allen Versuchen mit Hilfe einer Mariotteschen Flasche auf 30 ml/min gehalten.

Das Verbrennungsrohr aus Supremaxglas mit einem inneren Durchmesser von 10 bis 11 mm ist 12 cm lang. Der Schnabel des Rohres hat einen äußeren Durchmesser von 5 mm und eine Länge von 4 cm. Die 3,5 cm lange Katalysatorschicht ist innerhalb des Rohres mit zwei Schichten ausgeglühtem Asbest befestigt. Das Rohr wird so in einen elektrischen Ofen gebracht, daß die Katalysatorschicht in dessen Mitte zu liegen kommt und der Rohrschnabel etwa 1 cm aus dem Ofen herausragt.

Die Temperatur im Inneren des 10 cm langen elektrischen Ofens wird mit Hilfe eines regulierbaren Transformators eingestellt und während der Dauer des Versuches mit Hilfe eines Stabilisators der Netzspannung

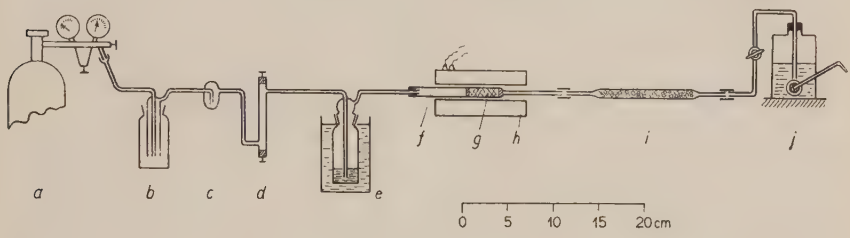


Abb. 1. *a* Stahlflasche, *b* Druckregler, *c* Blasenzähler, *d* Trockenrohr, *e* Waschflasche mit Eisessig, *f* Verbrennungsrohr, *g* Katalysatorschicht, *h* Heizkörper, *i* Absorptionsröhrchen mit Glaskügelchen, *j* Mariottesche Flasche

konstant auf $\pm$ 1° gehalten. Die Temperatur innerhalb des Verbrennungsrohres wird kontrolliert. Nach jeder Temperaturerhöhung oder nach Katalysatoraustausch dauert die Stabilisierung etwa 1 Stunde.

Absorptionsvorrichtung. Für die Absorption der unverbrannten Essigsäure verwenden wir ein Glasröhrchen von 10 mm Innendurchmesser und 15 cm Länge, das an einem Ende zu einem Schnabel ausgezogen und mit wasserbefeuchteten Glaskügelchen gefüllt ist. Die Schicht der 3 mm starken Kügelchen ist etwa 10 cm lang.

Für Kohlendioxyd und Wasser wurden die üblichen Absorptionsapparate nach *Flaschenträger* verwendet.

Die einzelnen Teile der Apparatur werden mittels Gummischlauchstückchen verbunden.

Katalysatoren

Wir untersuchten folgende, vorher im Sauerstoffstrom bei 500° C ausgeglühte Katalysatoren:

Kupfer(II)-oxyd, drahtförmig, Teilchengröße 0,5 mm[4] und in gröberen Teilchen von 1 bis 2 mm Durchmesser.

Kupfer(II)-oxyd in Drahtform mit Bleichromat[5].

Platin-Kontakt-Rollen aus 0,1 mm starkem Platinblech von der Größe 5 cm × 10 cm.

Platinasbest, 5%ig (käufliches Präparat).

Silbervanadat auf Bimsstein. Herstellung durch Vermischen von Bimsstein (Korngröße 1 mm) mit einer Suspension frisch gefällten Silbervanadats im Verhältnis Bimsstein : Vanadium = 10 : 1. Der Bimsstein wird mit dem Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Sauerstoffstrom geglüht (vgl. [6]).

Vanadiumpentoxyd auf Bimsstein. Herstellung durch Schmelzen gepulverten Vanadiumpentoxyds mit Bimsstein (1 mm) wiederum im Verhältnis Bimsstein : Vanadium = 10 : 1 (vgl. [7]).

Kupfer(II)-oxyd auf Asbest und auf Bimsstein (1 mm) im Verhältnis Bimsstein (bzw. Asbest) : Cu = 10 : 1; hergestellt durch Tränken von Bimsstein oder Asbest mit einer Lösung von Kupfer(II)-nitrat und nachfolgendes Glühen (vgl. [8]).

Cer(IV)-oxyd und *Kobalt(II, III)-oxyd* auf Bimsstein wurden analog hergestellt.

Blei(II, IV)-oxyd auf Bimsstein[9].

Mangan(IV)-oxyd, *Kobalt(II, III)-oxyd* und *Nickel(II)-oxyd*, hergestellt durch Glühen der entsprechenden Nitrate.

Kupfer(II)-oxyd, gefällt: Eine Lösung von Kupfer(II)-nitrat wird in der Hitze mit Natronlauge gefällt. Der Niederschlag wird dekantiert, gründlich am Filter mit dest. Wasser gewaschen, abgesaugt und bei 120° getrocknet. Das getrocknete Kupferoxyd wird zu Teilchen von 0,5 bis 1 mm gemahlen und in einem dichten Sieb von pulverförmigen Anteilen befreit.

Chrom(III)-oxyd (Cr_2O_3)[10], hergestellt durch thermische Zersetzung von Ammoniumdichromat.

Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat[11].

Zersetzungsprodukt von Ammoniumpermanganat. Das von uns verwendete Produkt wurde aus einem 2 Jahre alten Präparat, das sich teilweise selbst zersetzt hatte[12], durch mäßiges Erhitzen in einem Proberöhrchen hergestellt. Das erhaltene Zersetzungsprodukt ist pseudomorph mit den ursprünglichen Kristallen von Ammoniumpermanganat.

Zersetzungsprodukt von Zinkpermanganat. Zinkpermanganat wird durch die Reaktion einer heiß gesättigten Lösung von Silberpermanganat mit der Lösung einer äquivalenten Menge Zinkchlorid gewonnen. Nach dem Abkühlen und Abfiltrieren des abgeschiedenen Silberchlorids wird die Lösung des Zinkpermanganats eingedampft und der Rückstand durch mäßiges Erhitzen zersetzt. Die entstandene graue Masse wird zu Körnchen der Größe 0,5 bis 1 mm gemahlen und der pulverförmige Anteil abgesiebt.

Kobalt(II, III)-oxyd auf Asbest[13].

Mangan(IV)-oxyd, *Kobalt(III)-oxyd*, *Eisen(III)-oxyd* und *Cer(IV)-oxyd*, durchsetzt von elementarem Silber[14].

Thallium(III)-oxyd und *Zinn(IV)-oxyd*, durchsetzt von metallischem Silber, werden aus natronalkalischen Lösungen von Thallium(I)- bzw. Zinn(II)-salzen durch Oxydation mit ammoniakalischer Silbernitratlösung dargestellt (vgl. [14]). Es entstehen schwarze Niederschläge, die einige Male dekantiert und am Filter mit dest. Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen wird zu einer Korngröße von 0,5 bis 1 mm gemahlen und das entstandene Pulver durch ein dichtes Sieb getrennt.

Zersetzungsprodukt von Silberdichromat[15].

Neben den Versuchen unter Verwendung von Katalysatoren wurden auch Versuche durchgeführt, Essigsäure im leeren Rohr zu verbrennen.

Methodik

Zunächst wurde die Essigsäuremenge im Sauerstoffstrom nach dem Durchgang durch die nicht aufgeheizte Apparatur ohne Katalysatorfüllung bestimmt. An das Verbrennungsrohr wurde ein Absorptionsrohr mit Glaskügelchen, die mit Wasser befeuchtet waren, angeschlossen. Nach dem Durchgang von 100 ml mit Essigsäuredämpfen bei 25° gesättigten Sauerstoffs (30 ml/min) wurde das Röhrchen von der Apparatur getrennt und mit 50 ml dest. Wasser gespült. Die in einem Titrierkolben gesammelte Lösung wurde durch kurzes Aufkochen von Kohlendioxyd befreit und mit 0,02-n Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Der Durchschnittsverbrauch von fünf Titrationen betrug 6,16 ml mit einer Standardabweichung von $\pm$ 0,06 ml. Dies entspricht 7,4 mg Essigsäure in 100 ml Sauerstoff. Der Sauerstoffüberschuß ist also etwa 18fach.

Die eigentlichen Versuche zur Bestimmung der Wirksamkeit der Katalysatoren wurden so ausgeführt, daß der Sauerstoffstrom mit den Essigsäuredämpfen über eine auf bestimmte Temperatur aufgeheizte Katalysatorschicht geleitet wurde. Die im Absorptionsröhrchen aufgefangene, unverbrannte Essigsäuremenge wurde durch Titration bestimmt. Die Arbeitstemperatur des Katalysators wurde jeweils um 10° erhöht und die Temperatur gesucht, bei der keine unverbrannte Essigsäure mehr gefunden werden konnte. Bei jeder Temperaturstufe wurden stets fünf bis sechs Bestimmungen ausgeführt.

Ferner untersuchten wir, ob bei einer Temperatur, bei der keine Essigsäure mehr den Katalysator passiert, die Verbrennung zu Kohlendioxyd und Wasser quantitativ verläuft. Wir schlossen an den Schnabel des Verbrennungsrohres die in üblicher Weise mit Anhydrone und Natronasbest gefüllten Flaschenträger-Absorptionsapparate an und absorbierten damit die Verbrennungsprodukte der Essigsäure nach dem

Durchgang von 100 ml Gasgemisch (gemessen mit Hilfe der Mariotteschen Flasche am Ende der Apparatur).

Ergebnisse

Anfangs wurden die Verbrennungsergebnisse durch Vergleich der Gewichtszunahmen des Wasser- und Kohlendioxydapparates mit den aus der Menge des durchgegangenen Gemisches berechneten Zunahmen bewertet. Später zeigte sich, daß die Ergebnisse mit größerer Genauigkeit auf Grund des gegenseitigen Verhältnisses der Zunahmen des Wasserstoff- und des Kohlendioxydapparates bewertet werden können, das theoretisch 2,44 beträgt. Die Temperatur, bei der die Gewichtszunahme des Kohlen-

Tabelle 1

Katalysator	°C	
	keine Essigsäure im Absorptionsrohr	quantitative Oxydation
Zersetzungsprodukt von NH_4MnO_4	180	187
Zersetzungsprodukt von $AgMnO_4$	230	230
$MnO_2 + Ag$	230	237
MnO_2 durch Glühen des Nitrates	227	247
$Co_2O_3 + Ag$	247	248
CuO gefällt	247	255
$CeO_2 + Ag$	251	270
Zersetzungsprodukt von $Zn(MnO_4)_2$	270	270
Co_3O_4 auf Asbest	278	278
Co_3O_4 auf Bimsstein	278	278
Co_3O_4 durch Glühen des Nitrates	278	278
NiO durch Glühen des Nitrates	278	278
Cr_2O_3	271	281
Pt-Asbest 5%	271	281
$Fe_2O_3 + Ag$	278	292
$SnO_2 + Ag$	301	318
Zersetzungsprodukt von $Ag_2Cr_2O_7$	321	336
Pt-Kontakt	321	360
CuO auf Asbest	355	370
CuO auf Bimsstein	355	370
$CuO + PbCrO_4$	355	370
CuO, 0,5 mm	386	386
CuO, 1 bis 2 mm	386	412
CeO_2 auf Bimsstein	355	423
Silbervanadat auf Bimsstein	423	531
V_2O_5 auf Bimsstein	423	> 650
Leeres Rohr	555	> 650
$Tl_2O_3 + Ag$	irreversible Reduktion des Katalysators	
Pb_3O_4 auf Bimsstein	irreversible Reduktion des Katalysators	

dioxydapparates noch in zwei bis drei Parallelversuchen 2,44mal größer war als die Gewichtszunahme des Wasserstoffapparates (mit einer Genauigkeit von ± 0,3 mg), wird als die niedrigste angenommen, bei der Essigsäure an dem entsprechenden Katalysator vollständig oxydiert wird.

Diese Temperatur war bei den meisten untersuchten oxydationskatalytischen Füllungen für gewöhnlich um 10 und mehr Grad höher als die Temperatur, bei der keine Essigsäure mehr unverändert den Katalysator passiert. In einigen Fällen, insbesondere bei sehr wirksamen Katalysatoren, besteht jedoch kein Unterschied zwischen diesen beiden Temperaturen.

Im Temperaturintervall zwischen dem Verschwinden der Essigsäure aus den Verbrennungsprodukten und der völligen Verbrennung wurde in den Verbrennungsprodukten Formaldehyd festgestellt. Dieser wurde einerseits durch die Farbreaktion mit Chromotropsäure in stark schwefelsaurer Lösung nach *Feigl*[16] nachgewiesen und außerdem durch Überführung in das 2,4-Dinitrophenylhydrazon, dessen Schmelzpunkt am Kofler-Block mit den Literaturangaben übereinstimmte. Der nach *Dumas* bestimmte Stickstoffgehalt stimmte mit dem theoretischen Wert überein.

Die gefundenen niedrigsten Temperaturen, bei denen die Verbrennung an den einzelnen Katalysatoren quantitativ verläuft, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. In der ersten Spalte sind die Katalysatoren angeführt, in der zweiten die Temperaturen, bei denen keine Essigsäure mehr den Katalysator unverändert passiert und in der dritten die für die quantitative Oxydation der Essigsäure zu Wasser und Kohlendioxyd erforderlichen Mindesttemperaturen.

Diskussion

Im Zusammenhang mit der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wird häufig von schwer verbrennbaren Substanzen gesprochen. Die Bedeutung dieses Begriffes ist nicht ganz klar umrissen. Als schwer verbrennbar werden häufig Verbindungen angesehen, die sich im Schiffchen zersetzen und einen schwer verbrennbaren Rückstand (Koks) zurücklassen. Die völlige Verbrennung ist hier gleichbedeutend mit dem vollkommenen Ausglühen des Rohrteiles, wo die Pyrolyse der Probe verläuft. Vom Gesichtspunkt der Katalysatorfüllung werden richtiger solche Substanzen als schwer verbrennbar bezeichnet, deren Dämpfe oder gasförmigen Pyrolysenprodukte in erhöhtem Maße der Oxydation Widerstand leisten. Ein annäherndes Maß für ein derartiges Verhalten kann der Entflammungspunkt der Dämpfe oder gegebenenfalls der Zersetzungsprodukte sein. Einige sehr einfach zusammengesetzte Stoffe, z. B. Methan, Kohlenmonoxyd, Wasserstoff u. a., zeigen sehr hohe Entflammungspunkte; diese sind höher als die der meisten komplizierteren organischen Substanzen. Einen verhältnismäßig hohen Entflammungs-

punkt — etwa den gleichen wie Methan — zeigt auch Essigsäure, die bei unseren Versuchen verwendet wurde.

Unter den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen verläuft die Oxydation der Essigsäure im leeren Rohr erst bei einer Temperatur oberhalb 650° quantitativ. Durch die Anwendung von Katalysatoren wird die Verbrennungstemperatur wesentlich herabgesetzt. Der Oxydation des organischen Moleküls geht sicherlich dessen Aktivierung voraus, die eine Funktion der Temperatur ist. Für jede Temperatur existiert ein Gleichgewichtsverhältnis zwischen aktivierten und nicht aktivierten Molekülen. Jeder Katalysator erfordert jedoch je nach seiner Wirksamkeit ein bestimmtes und für jeden Katalysator verschiedenes minimales Verhältnis aktivierter und nicht aktivierter Moleküle für den quantitativen Verlauf der Oxydationsreaktion. Die erforderliche Mindesttemperatur ist daher für eine gegebene Substanz nur eine Funktion der Wirksamkeit des angewandten Verbrennungskatalysators. Die wirksamsten Katalysatoren waren bei unseren Versuchen die im ersten Teil der Tabelle 1 angeführten Substanzen.

Aus praktischen Gründen ist es bei Verbrennung der Substanz im Schiffchen nach der üblichen Methode nicht vorteilhaft, bei einer allzu niedrigen Temperatur der Katalysatorfüllung zu arbeiten. Es besteht hier die Gefahr, daß die Substanz im flüssigen Zustand in die Katalysatorschicht eindringt, was eine Explosion oder eine unvollkommene Verbrennung zur Folge haben könnte. Aus der Erfahrung wissen wir, daß diese Gefahr bei einer Temperatur von 450 bis 500° verschwindet. Es ist daher notwendig, diese Temperatur als untere Grenze der katalytischen Verbrennung bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff anzusehen. Die Verläßlichkeit der Verbrennung wird jedoch um so größer sein, je wirksamer der angewandte Katalysator ist. Um so größer wird auch die zulässige Abweichung von dem Standard-Verfahren sein und die Methode wird sich besser für die Routine-Praxis eignen.

Die untere Grenze der Temperatur des Verbrennungskatalysators gilt natürlich nicht bei Methoden, bei denen der schließlichen Verbrennung eine zwangsweise Pyrolyse der Substanz[2] und deren vollständige Vergasung vorausgeht. Hier wäre es möglich, die Verbrennung bei einer so niedrigen Temperatur zu beenden, bei der der Katalysator eben noch die quantitative Verbrennung gewährleistet.

Die Versuche mit Essigsäure führen streng genommen noch nicht zu der endgültigen Auswahl des bestgeeigneten Katalysators. Es wird notwendig sein, analoge Versuche mit weiteren Stoffen auszuführen. Dennoch kann bereits auf Grund dieser Versuche mit Sicherheit eine ganze Reihe von Substanzen als ungeeignet oder weniger vorteilhaft ausgeschlossen werden. Die Grenze stellt etwa der Mittelteil der Tabelle 1 dar. Scharf kann diese Grenze jedoch nicht gezogen werden. Besonderes

Augenmerk muß den in unserem Test als besonders wirksam erkannten Katalysatoren gewidmet werden.

Sieht man von dem Zersetzungsprodukt von Ammoniumpermanganat[12] ab, das im wesentlichen aus MnO_2 besteht und dessen Zusammensetzung sich bei höheren Temperaturen ändert (Zersetzung zu Mn_2O_3 und weiteren niedrigen Oxyden tritt bereits bei Temperaturen um 500° ein), so bleibt das Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat[11] der wirksamste Katalysator. Sehr wirksam ist auch das Gemisch MnO_2 + Silber[14], das auf nassem Wege dargestellt wurde. Das durch Glühen von Mangan(II)-nitrat entstandene MnO_2 ändert seine Zusammensetzung in ähnlicher Weise wie das Zersetzungsprodukt von Ammoniumpermanganat. Hohe Wirksamkeit weist auch Kobalt(III)-oxyd mit fein verteiltem Silber[14] und durch Ausfällen dargestelltes Kupfer(II)-oxyd auf. Alle übrigen Arten von Kupfer(II)-oxyd (auf Asbest, Bimsstein, drahtförmig grob und fein, mit und ohne Bleichromat) sind verhältnismäßig schlecht wirksam. Überraschend unwirksam sind Silbervanadat[6] und Vanadiumpentoxyd[7]. Dies ist wahrscheinlich dadurch verursacht, daß sie im geschmolzenen Zustand auf Bimsstein aufgetragen wurden, so daß ihre wirksame Oberfläche sehr gering war. Thalliumoxyd mit Silber und Blei(II, IV)-oxyd auf Bimsstein wurden im Versuch irreversibel reduziert.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die aus der Tabelle 1 ersichtliche Reihenfolge bei der Verbrennung anderer Verbindungen anders sein wird. In diesem Zusammenhang sind jedoch die Ergebnisse von *Okáč* und *Toul*[18] interessant, die die Oxydation von Kohlenmonoxyd einerseits unter Verwendung des Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat und anderseits mittels Kobalt(II, III)-oxyd[13] verfolgten. Sie stellten fest, daß die Oxydation an dem ersten Katalysator bei 60° beginnt und bei 185° quantitativ ist, während sie an dem zweiten Katalysator bei 140° beginnt und bei 238° endet. Wie ersichtlich, sind die relativen Verhältnisse die gleichen wie bei der Verbrennung von Essigsäure.

Aus unserer Untersuchung geht hervor, daß besonders wirksame Verbrennungskatalysatoren jene höheren Metalloxyde sind, die fein verteiltes Silber enthalten. Die meisten Erfahrungen wurden mit dem Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat gesammelt, das schon seit einer Reihe von Jahren in vielen Laboratorien als Oxydationskatalysator für die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff Verwendung findet. Die Anwesenheit fein verteilten Silbers in diesen Katalysatoren ist für die Elementaranalyse auch deswegen sehr vorteilhaft, weil sie eine vollkommene Entfernung der Halogene und Schwefeloxyde aus den Verbrennungsprodukten gewährleistet. Die Absorption dieser störenden Produkte beeinträchtigt die Wirksamkeit der Katalysatoren nicht[14]. Es wird nur allmählich die aktive Schicht verkürzt. Hiermit muß bei der Wahl der Länge des Katalysators gerechnet werden. Die Absorptions-

kapazität ist allerdings weitaus größer als bei Silberwolle, so daß für die Routinearbeit sowohl im Mikro- als auch im Semimikromaßstab meist eine Schichtlänge von 30 bis 40 mm ausreicht.

Zusammenfassung

Es wurden 28 entweder bereits als Verbrennungskatalysatoren in der Elementaranalyse verwendete Katalysatoren oder solche, die für diesen Zweck geeignet scheinen, auf ihre oxydationskatalytische Wirksamkeit unter Standardbedingungen geprüft. Als Testsubstanz wurde Essigsäure verwendet, die dem Sauerstoffstrom in konstanter Menge beigemengt wurde. Für die einzelnen Katalysatoren wurde einerseits die Temperatur festgestellt, bei der keine Essigsäure mehr in den Verbrennungsprodukten nachweisbar ist und anderseits die Temperatur, bei der die Oxydation zu Kohlendioxyd und Wasser quantitativ verläuft. Unter den praktisch verwertbaren Substanzen erwies sich als wirksamste das Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat.

Summary

The oxidation catalytic activity under standard conditions was tested of 28 catalysts, which have previously been used as combustion catalysts in ultimate analyses or which appear to be suited to this purpose. Acetic acid was employed as test compound: it was mixed in constant amount with the stream of oxygen. For each catalyst, there was determined on one hand the temperature at which the oxidation leaves no detectable acetic acid in the combustion products, and the temperature at which the transformation to carbon dioxide and water proceeds quantitatively. Among the substances which have practical value, the decomposition product of silver permanganate proved the most effective.

Résumé

On a éprouvé l'efficacité d'oxydation catalytique, dans des conditions types, de 28 catalyseurs de combustion déjà utilisés comme tels en analyse élémentaire ou semblant appropriés à cette fin. L'acide acétique a été utilisé comme substance-type sous forme de mélange au courant d'oxygène en proportion constante. Pour chacun des catalyseurs on a déterminé d'une part la température à partir de laquelle l'acide acétique avait disparu des produits de combustion, et d'autre part celle pour laquelle l'oxydation en anhydride carbonique et eau était quantitative. Parmi les substances pratiquement utilisables, c'est le produit de décomposition du permanganate d'argent qui s'est montré le plus efficace.

Literatur

[1] *W. Schöniger*, International Symposium on Microchemistry 1958, Birmingham.

[2] *M. O. Korshun* und *N. E. Gelman*, Novyje metody elementarnogo mikroanaliza. Moskau, Leningrad: 1949.

[3] *G. Ingram*, Chem. and Ind. **1956**, 103.
[4] *G. Kainz, A. Resch* und *F. Schöller*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 850.
[5] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. Berlin: J. Springer. 1930.
[6] *G. Ingram*, J. Soc. Chem. Ind. **62**, 175 (1943).
[7] *S. Hirooka*, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **75**, 236 (1954).
[8] *C. Weygand* und *H. Hennig*, Chem. Fabrik **9**, 8 (1936).
[9] *J. Horáček* und *J. Körbl*, Chem. Listy **51**, 2132 (1957).
[10] *P. N. Fedosejev* und *M. M. Pavlenko*, Zhur. Anal. Khim. **5**, 296 (1950).
[11] *J. Körbl*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1706.
[12] *L. L. Bircumshaw* und *F. M. Tayler*, J. Chem. Soc. London **1950**, 3674.
[13] *L. Synek* und *M. Večeřa*, Chem. Listy **51**, 1551 (1957).
[14] *J. Horáček* und *J. Körbl*, Chem. and Ind. **1958**, 101.
[15] *E. Ruf*, Z. analyt. Chem. **163**, 21 (1958).
[16] *F. Feigl*, Spot Tests in Organic Analysis, 5. Aufl. Amsterdam: Elsevier. 1956.
[17] *C. Duval*, Inorganic Thermogravimetric Analysis. Amsterdam: Elsevier. 1953.
[18] *A. Okáč* und *J. Toul*, Vortrag am Kongreß der Tschechoslowakischen Chemischen Gesellschaft bei der ČSAV. Gottwaldov, 1958.

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Eine Erweiterung der Ringofenmethode

Von

H. Ballczo

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. Oktober 1958)

Immer mehr hat sich der Ringofen nach *H. Weisz*[1] durchgesetzt und für die Mikroanalyse als zweckmäßig erwiesen. Nur die Tatsache, daß der Ofen aus Metall ist und daher für manche Untersuchungen von Metallsalzen weniger geeignet oder, richtiger gesagt, weniger verläßlich erscheint, könnte als Nachteil empfunden werden. Dem steht gegenüber, daß die Ringofenmethode auch den Bereich der Submikroanalyse umfaßt, also auch Mengen von nur wenigen Nanogramm erkennen läßt[2] und daher ganz besonders empfindlich gegen den störenden Einfluß von Verunreinigungen ist. Anderseits besteht wohl kein Zweifel, daß die Ringofenmethodik derzeit fast die einzig brauchbare Möglichkeit darstellt, Fällung, Filtration und Extraktion in einem einzigen Mikrotropfen (0,001 ml) sauber und verläßlich durchzuführen. Bei besonders heiklen Untersuchungen hat man den metallenen Ofenkörper daher mit einer vergoldeten Kupferkappe versehen.

Der Ringofen aus Glas (Abb. 1) beseitigt die angedeuteten Schwierigkeiten. Er besteht aus einem analogen Glashohlkörper, durch den von unten der Dampf einer Heizflüssigkeit aus einem 100-ml-Kölbchen eintritt und etwas höher unter einem Winkel von 120° wieder verläßt. Der nach oben austretende Dampf wird in einem vierteiligen Birnenkühler kondensiert; das Kondensat läuft dann in die Heizflüssigkeit zurück. Der ringförmige Hohlkörper ist oben plan und matt geschliffen. Sein Innenrand ist ebenfalls geschliffen, so daß auch hier wie beim Metallringofen eine scharfe Wärmebarriere entsteht. Der Innendurchmesser des Glasringofens beträgt gleichfalls 22 mm. Bei genügend gutem Wärmeleitvermögen hat der Ringofen aus Jenaer Glas den Vorteil der raschen und genauen Temperatureinstellung durch entsprechende Wahl der

Heizflüssigkeit, da das mit 50 ml Heizflüssigkeit gefüllte Kölbchen vom Normalschliff jederzeit abgenommen und durch ein anderes Kölbchen mit der entsprechenden Siedeflüssigkeit ersetzt werden kann. Der Wärmeverlust ist mit etwa 10° C in Rechnung zu stellen. Für das Auswaschen des Filtrierpapiers mit wäßrigen Lösungen, wofür eine Ofentemperatur von 105 bis 110° C erforderlich ist, verwende ich Tetrachloräthylen (siehe Tabelle 1), für das Auswaschen mit Methylalkohol dient Benzol oder besser ein chlorierter Kohlenwasserstoff, der nicht nur konstant siedet, sondern auch unbrennbar ist. Damit entfällt die bei der elektrischen Widerstandsheizung nicht zu vermeidende, lange Aufheizzeit ebenso wie die Eichung des elektrischen Widerstandes für die gewünschten Temperaturen.

Eine weitere Verbesserung stellt der Plexiglas-Ringkörper *p* dar, der durch drei mit Fiberpuffern versehene Metallschrauben *s* am gläsernen Ringhohlkörper *r* befestigt wird. Wiederholtes Auflegen eines

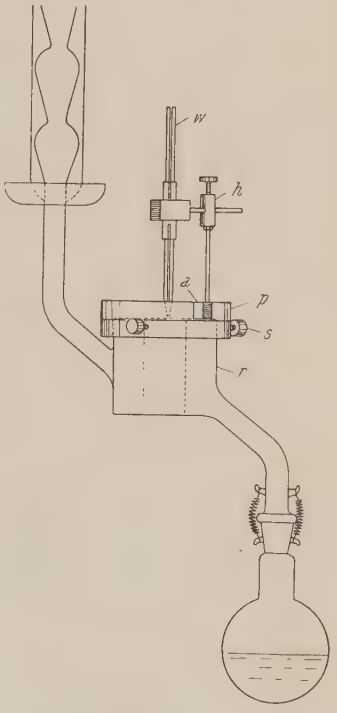


Abb. 1. Ringofen aus Glas*

Tabelle 1.

Heizflüssigkeit	Siedepunkt °C
Benzol	80
Trichloräthylen	87
Toluol	111
Tetrachloräthylen	121
Essigsäureisoamylester	142
sym. Tetrachloräthan	146
Pentachloräthan	162
Hexachloräthan	185

Rundfilters auf genau dieselbe Stelle nach einer etwa notwendigen Zwischenbehandlung, wie z. B. Räuchern, Fällung durch Schwefelwasserstoff, Trocknen oder Ausstanzen und Auflegen auf ein zweites Filter, wird durch den Plexiglas-Ringkörper sehr erleichtert. Dieser hat eine seitliche Ausnehmung *a*, so daß das Filter und der ihm aufliegende Porzellanring leicht mit der Pinzette gefaßt und abgehoben werden können. Außerdem trägt dieser Plexiglasring die vernickelte Haltevorrichtung *h* (oder auch nur ein Glasrohr) für die Waschpipette *w*. Einmal eingestellt, ist diese, da mit dem Ringkörper fest verbunden, ohne mühevolles Ausrichten

* Hersteller: Paul Haack, Wien IX, Garnisongasse 3.

des Filters stets auf dessen Mittelpunkt gerichtet. Die Pipette wird oben und unten durch je drei kleine, gut vernickelte Metallschlitzfedern in jeder Lage fixiert. Damit entfällt die oft unzulängliche Führung durch ein Glasrohr, so daß die Gefahr einer Verletzung des Filters durch die Pipettenspitze vermieden wird. Auch können nunmehr Pipetten verschiedener Stärke verwendet werden.

Als Lichtquelle für die Erkennung der Ringzone dient ein 4-Volt-Schwachstromlämpchen; doch genügt auch Tageslicht, das durch einen kleinen Spiegel auf den Mittelpunkt des Filters geworfen werden kann.

Eine methodische Erweiterung des Ringofens und seiner Technik wurde durch eine dünne, matt geschliffene Glasplatte mit einer 12-mm-Bohrung erreicht. Durch fallweises Auflegen dieser Glasplatte, die ebenso wie das Filter mit einem Durchmesser von 55 mm in den etwas vorstehenden Plexiglas-Ringkörper p paßt, auf die matt geschliffene Ringofenoberfläche kann eine um 5 mm engere Wärmebarriere geschaffen werden, an der sich auf dem Filter ein Zwischenring ausbildet. Das bedeutet zunächst die Möglichkeit, eine Trennoperation mehr auszuführen. Durch Verwendung eines 15-mm-Locheisens (in Verbindung mit dem 10-mm-Locheisen, wie es *H. Weisz*[1] verwendet) ergaben sich neue, wertvolle Arbeitskombinationen einerseits durch Ausstanzen der Mittelscheibe bzw. der beiden Ringzonen und anderseits durch deren getrennte Weiterbehandlung durch Fällen, Lösen, Räuchern oder Extrahieren. Die sonst nur selten anwendbare Extraktion wird durch den Zwischenring einfach durchführbar. So kann man z. B. einen in der Mitte des Filterpapieres aufgetragenen sauren Probetropfen durch Räuchern mit Schwefelwasserstoff von den Metallen der zweiten Gruppe befreien und die Elemente der dritten Gruppe, wie etwa Eisen, Zink usw. in den Zwischenring waschen. Nach Abheben der Glasplatte läßt sich mit Ammoniak das Zink leicht extraktiv vom Eisen trennen, das wie bekannt, keine löslichen Amine bildet. Nun steht noch ein weiterer Weg offen; um die Probe z. B. auf einen etwaigen Urangehalt zu prüfen, kann man sowohl die Mittelscheibe als auch die Zwischenringzone mit dem entsprechenden Locheisen ausstanzen und erhält einen kleinen Kreisring, den man entweder in einem Mikroextraktor (nach *Gorbach*) oder auf dem Ringofen extrahieren kann. Das auf dem Kreisring vorhandene Uran läßt sich mit Ammoniumcarbonat von den übrigen Hydroxyden abtrennen. Im Extraktor muß man die Hydroxyde bzw. das Ammoniumdiuranat vorerst in die Nitrate verwandeln, um diese dann nach *F. Hecht* durch Ätherextraktion trennen zu können. Ähnlich könnte man natürlich auch z. B. Oxinate durch eine Chloroformextraktion in kleinsten Mengen voneinander trennen.

Zur Arbeitstechnik am Rundfilter sei noch bemerkt, daß beim Auswaschen des Probetropfens in den Zwischenring nicht zu große Tropfen

in zu kleinen Zeitabschnitten verwendet werden dürfen, da sonst wegen der relativ großen Wanderungsgeschwindigkeit der Flüssigkeitsfront bei kleinen Radien die Wärmebarriere überschritten werden könnte. Daher wird empfohlen, für das Waschen in den ersten Ring (Zwischenring) nur sehr dünne Kapillaren zu verwenden, um die Lösungsmittelfront langsam genug an den heißen Innenrand der Glasplatte heranzubringen.

Für wertvolle Anregung und für die Herstellung der Apparatur sei auch an dieser Stelle der Firma Paul Haack und im besonderen Herrn *Alfred Haack* gedankt.

Zusammenfassung

Es wird ein Ringofen aus Glas beschrieben, der neben der leichteren und einfacheren Temperaturregelung eine Reihe kleiner Vorteile, wie die Hintanhaltung einer Verunreinigung durch Metallsalze, bessere Filterauflage und sichere Pipettenführung, bietet. Eine auf den Ringofen aufgelegte Glasplatte mit einer 12-mm-Bohrung vermehrt die auf einem einzigen Filter ausführbaren Operationen um einen weiteren Trennungsvorgang. Durch die Verwendung eines 15-mm-Locheisens kann außer der Mittelscheibe des Filters auch ein Kreisring gesondert ausgestanzt und weiterverarbeitet werden.

Summary

A ring oven is described which, in addition to more simple and easier temperature regulation, affords a number of smaller advantages, such as to avoid an impurification by metal salts, better filter support and more reliable pipette guidance. A glass plate with a 12 mm opening placed on the ring oven increases the number of operations that can be performed on a single filter by an additional separating procedure. Through the use of a 15 mm punch, besides the central disk of the filter a circle can be punched out and worked up further.

Résumé

Description d'un four annulaire en verre permettant une régulation plus facile et plus simple de la température et offrant simultanément une série de petits avantages comme la rétention d'une impureté par des sels métalliques, une meilleure disposition du filtre et un guidage sûr de la pipette.

Une plaque de verre, percée d'un trou de 12 mm, posée sur le four annulaire, permet d'augmenter le nombre d'opérations qu'il est possible d'effectuer sur un seul filtre en vue d'une séparation ultérieure. A l'aide d'un emporte-pièces de 15 mm on peut séparer en outre une rondelle du disque central du filtre qu'on peut continuer à traiter.

Literatur

[1] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 140.

[2] *H. Ballczo* und *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 751.

Service de Chimie Biologique, Faculté de Médecine, Paris, 45, rue des Saints-Pères

Etude polarographique du méthyl-phényl-dodécyl-triméthyl-ammonium (désogène)

Par

L. Robert, R. Goldstein et J. Polonovski

Avec 3 figures

(Reçu le 31 octobre 1958)

L'étude des interactions existant entre le détergent cationique et différents composés d'intérêt biologique, a rendu nécessaire la mise au point d'une microméthode de dosage des saponiums malgré l'existence de diverses méthodes qui se sont avérées moins précises ou moins spécifiques[1].

Technique expérimentale

Pour ces études nous avons utilisé un polarographe Radiometer «P O 3» et deux capillaires, dont les caractéristiques sont:

a) pour le capillaire n° 7: m = 2,3 mg/sec, t = 2,98 sec/goutte;

b) pour le capillaire n° 8: m = 2,5 mg/sec, t = 2,24 sec/goutte.

Les vagues ont été enregistrées dans un thermostat à 25° C sous atmosphère d'azote, avec une colonne de mercure de 56,5 cm de haut.

Résultats

La première figure (Fig. 1) montre la vague du désogène pour des quantités croissantes de saponium. Pour des quantités faibles (inférieures à 500 μg), on obtient une vague de réduction dont le potentiel de demi-onde est situé aux environs de — 1,75 V (par rapport à l'électrode au calomel saturé).

Pour des concentrations supérieures, un maximum apparaît superposé à la vague précédente; son pic est situé aux environs de — 1,95 V. Ces valeurs ont été obtenues en utilisant comme électrolyte de support, une solution d'hydroxyde de tétra-méthyl-ammonium 0,1 M (T. M. A.).

La seconde courbe (Fig. 2), montre la proportionnalité entre la hauteur de la vague et la concentration du désogène dans du T. M. A. comme électrolyte de support. Cette proportionnalité n'est valable que jusqu'à concurrence d'une concentration de 500 μg/ml; au delà, la courbe s'infléchit, ce qui traduit probablement une forte adsorption du désogène sur la surface de la goutte de mercure. La pente de la partie droite du graphique est de 17,6 μA/mg de désogène. La même pente avec du ClLi 0,1 M comme électrolyte de support est de 13 μA/mg.

Les abscisses de cette courbe d'étalonnage ont été établies en effectuant: 1^0 un dosage d'azote par micro-Kjeldahl, 2^0 un dosage du désogène suivant la méthode de *Ban* et *Stublings*, en utilisant à cet effet comme réactif de titration, le lauryl-sulfate recristallisé dans l'alcool.

La troisième courbe (Fig. 3) montre une augmentation linéaire de la vague avec la racine carrée de la hauteur de la colonne de mercure; la hauteur de la vague est mesurée au pic ou au minimum, qui doit correspondre au palier du courant de diffusion (voir Fig. 1).

Au contraire, la vague correspondant à l'inflexion, qui se produit vers — 1,80 V (vague n^0 1), ne suit pas la loi d'Ilkovič.

Nous avons évalué le nombre d'électrons intervenant dans la réduction, selon la méthode graphique et empirique de *Munro*[2], en comparant l'incrément de potentiel (ΔE) du désogène avec celui de la vague de

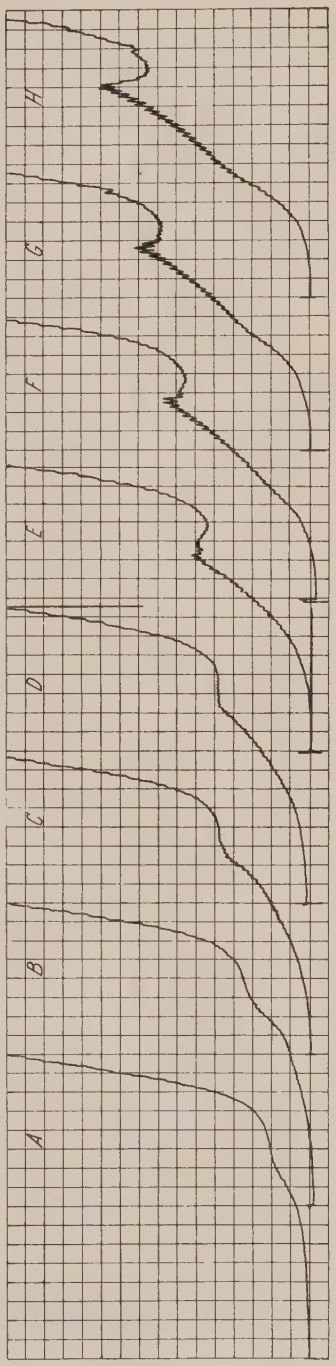


Fig. 1. Vague polarographique du désogène dans ClLi 0,1 M. Désogène: *A* 200 μg, *B* 500 μg, *C* 600 μg, *D* 700 μg, *E* 900 μg, *F* 1400 μg, *G* 1600 μg, *H* 1800 μg. Enregistré à partir de — 1,4 V (S. C. E.), sensibilité 9,4 μA/mm

réduction du cobaltihexammine correspondant au passage de la forme cobalteuse au cobalt métallique (deuxième vague du Co^{3+}-hexammine à — 1,2 V) et impliquant deux électrons. Nous avons ainsi trouvé un ΔE de 0,29 V pour la vague du Co^{2+} et 0,25 V pour celle du désogène.

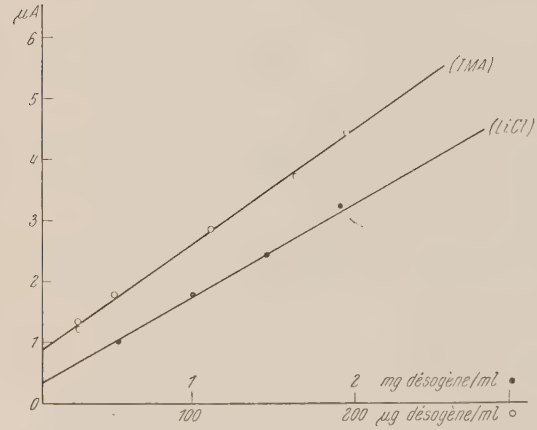


Fig. 2. Hauteur de la vague polarographique du désogène en fonction de sa concentration: électrolyte de support: ClLi 0,1 M pour la courbe inférieure et T. M. A. 0,4 M pour la courbe supérieure

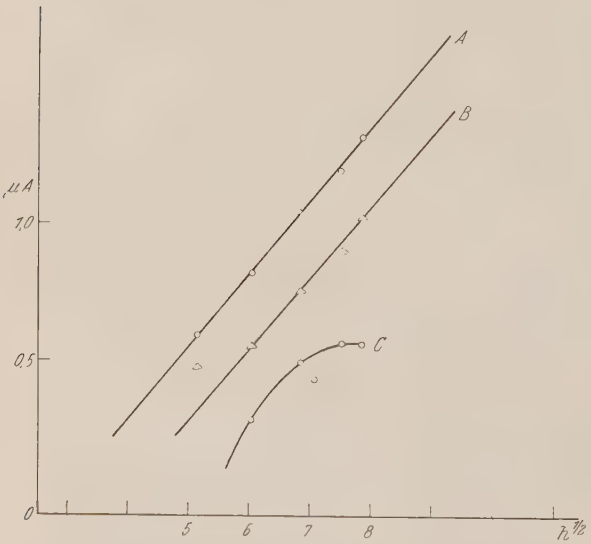


Fig. 3. Hauteur de la vague du désogène en fonction de la hauteur de la colonne de mercure: *A* le pic de la vague; *B* minimum suivant le pic; *C* prévague

Discussion

La méthode polarographique, que nous avons utilisée, s'inspire des expériences de *Tanaka* et *Tamamushi*[3], qui ont montré que le bromure de dodécyl pyridinium présente une vague polarographique qui disparaît si l'on ajoute un détergent anionique. Ce principe a été utilisé par ces auteurs pour le titrage ampérométrique du saponium. Le dosage peut être effectué soit par la mesure de la vague de réduction, soit par titrage ampérométrique. Nous reviendrons sur ces deux principes dans une note prochaine[4].

On pourrait expliquer la validité de la loi d'Ilkovič pour le courant du maximum en admettant la formation d'une couche d'adsorption régulière sur la surface du mercure au dessus d'une certaine concentration de désogène; il se produirait ainsi la réduction d'un certain nombre de molécules de désogène, en proportion avec le nombre des molécules adsorbées.

Cette hypothèse est étayée par le fait que le maximum de la vague du désogène est supprimé si la force ionique augmente: on ne la constate plus dans un électrolyte de support de ClLi 1 M.

A la suite de cette expérience nous pouvons donc conclure que la réduction du désogène dans le tétraméthyl-ammonium 0,1 M comme électrolyte de support, implique le transfert de deux électrons. A faible concentration de désogène (100 μg dans 4,2 ml de T. M. A. 0,1 M), la vague se dédouble. Le passage de deux électrons s'effectue en deux étapes (voir courbe Fig. 1).

Signalons qu'on peut obtenir des polarogrammes semblables, en utilisant comme électrolyte de support des sels neutres, comme par exemple KCl, LiCl, en sol. 0,1 M (voir courbe n° 6, Fig. 1).

Dans une prochaine communication nous indiquerons l'intérêt pratique de cette méthode polarographique pour l'étude de certaines protéines du sérum.

Nous remercions la maison *Geigy* dont les subventions ont permi de réaliser ce travail.

Résumé

Le méthyl-phényl-dodécyl-triméthylammonium (désogène), donne une vague polarographique caractéristique, en utilisant comme électrolyte de support l'hydroxyde de tétraméthylammonium, le ClLi ou le ClK.

Les propriétés de cette vague ont été étudiées en fonction de la concentration du saponium. La loi d'Ilkovič est vérifiée.

Deux électrons interviennent dans la réduction du saponium.

Zusammenfassung

Das kationische Detergens Désogène (Methylphenyl-Dodecyl-Trimethylammonium) gibt in Lithiumchlorid- oder in Tetramethylammoniumhydroxydlösung eine charakteristische polarographische Welle. Diese scheint einem 2-Elektronen-Prozeß zu entsprechen und folgt bei niederen Konzentrationen dem Gesetz von Ilkovič. Ein typisches Adsorptionsmaximum, dem eine dem Ilkovič-Gesetz nicht folgende Welle vorangeht, findet sich bei höheren Konzentrationen. Dieses Maximum verschwindet bei hoher Ionenkonzentration.

Summary

The cationic detergent désogène (methyl-phenyl-dodecyl-trimethylammonium) gives a characteristic polarographic wave in LiCl or in tetramethylammonium solution. The wave seems to correspond to a 2 electron-process, following Ilkovič's law at low concentrations. A typical adsorption maximum, proceeded by a prewave wich does not follow the Ilkovič' law is found at higher concentrations. At high ionic strength this maximum disappears.

Bibliographie

[1] *J. Polonovski* et *B. Lindenberg*, IXe Congrès Internat. Industr. Agric. Rome, 1952, c. p. 2.

[2] *J. C. Munro*, Nature **180**, 57 (1957).

[3] *Tamamushi Tanaka*, Nature **179**, 311 (1957).

[4] *L. Robert*, *R. Goldstein* et *J. Polonovski*, Bull. soc. chim. biol. (sous presse).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

The Society for Analytical Chemistry

Ordinary Meeting of the Scottish Section

An Ordinary Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7.15 p. m. on Friday, October 31st, 1958, in the Lecture Room of the Royal Society of Edinburgh, 22 George Street, Edinburgh 2. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Dr. *Magnus Pyke*, B. Sc., F. R. I. C., F. R. S. E.

The following paper was presented and discussed:

"The Analytical Chemistry of Phosphorus", by *N. T. Wilkinson*, F. R. I. C. (Research Dept., I. C. I. Ltd., Alkali Division, Northwich).

The lecture first dealt with the existing colorimetric, volumetric and gravimetric methods for the determination of phosphorus and then discussed in more detail the official methods used in the analysis of fertilisers. The recently published molybdate-ascorbic acid colorimetric method was considered and an account of recent experimental work carried out using this method was given. An account of the application of the new method to the determination of large quantities of phosphorus using differential absorptiometry, with special reference to the analysis of fertilisers, was given and results were shown which suggest that the method was in the class of a referee method.

The application of the method to the analysis of bronze, steel, boiler-water treatment compounds, and sugar juices was dealt with, and an account with results, of considerable experimental work in the application of the method to microanalysis was given in detail.

Ordinary Meeting of the Society

An Ordinary Meeting of the Society, organised by the North of England Section, was held at 7.15 p. m. on Thursday, November 6th, 1958, at the University of Manchester, in the Main Building, The University, Oxford Road, Manchester, 13. In the absence, through illness, of the President, Mr. *A. N. Leather*, B. Sc., F. R. I. C., Chairman of the North of England Section, introduced Dr. *J. Haslam*, F. R. I. C., who took the Chair.

The following paper was presented and discussed:

"The Chemical Examination of Textiles", by *J. M. Bather*, M. Sc. (Shirley Institute).

In this paper the application of analytical chemistry to textile problems was treated from the beginning of the nineteenth century to the present day.

However, since the scope was extremely broad the discussion was limited to one fibre only, viz. cotton.

The objects of an analytical research laboratory in a research association were mainly three-fold and may be described under the following headings: (a) Development of analytical methods for the laboratory. (b) Development of methods for the trade. (c) Investigation of faulty material from the trade.

To illustrate these topics a number of examples had been selected for discussion. These included the detection and estimation of organic finishes on cotton, the determination of chlorine in PVC, the detection of metals on fibrics, with particular reference to the unconventional mixtures encountered.

Typical examples of methods investigated for the trade included the determination of soap in standing baths and the determination of such materials as lauryl penta-chlorphenate and Shirlan. Furthermore, an example of how the trade had benefited directly from an analytical investigation, viz. hypochlorite bleaching, was discussed.

The Meeting was preceded at 2.30 p. m. by a visit to the laboratories of the British Cotton Industry Research Association, Shirley Institute, Didsbury, Manchester, 20.

Ordinary Meeting of the Society

An Ordinary Meeting of the Society was held at 7 p. m. on Wednesday, November 5th, 1958, in the Meeting Room of The Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London W. 1. The Chair was taken by the President, Dr. *J. H. Hamence*, M. Sc., F. R. I. C.

The following papers were presented and discussed:

"Volumetric Analysis of Stannous and Total Tin in Acid-Soluble Tin Compounds", by *J. D. Donaldson*, B. Sc., and *W. Moser*, B. Sc., A. R. I. C. (Department of Chemistry, The University, Aberdeen).

The volumetric procedures and the apparatus described permit the accurate determination of stannous and total tin in acid soluble tin compounds. Results were referred to a recognised primary standard (arsenious oxide) and all standard solutions were stable indefinitely. All difficulties due to oxidation of stannous tin, whether by atmospheric oxygen or by oxygen dissolved in the titrant, are overcome by apparatus design, without recourse to empirical standards such as tin metal or to empirical additives such as titanous chloride.

"Modification to the Unicam SP 500 Spectrophotometer for Single Beam Recording", by *D. D. Shrewsbury*, B. Sc., Grad. Inst. P. (The Midland Tar Distillers Ltd., Four Ashes, Nr. Wolverhampton).

The modification described utilises the electrical circuit of the Beckam Energy recorder described by *Lee Cahn* [Analyt. Chemistry 28, 141 (1956)]. This circuit was only slightly different from that of the standard Unicam instrument and a switching arrangement had been incorporated to enable the spectrophotometer to be used either normally or in conjunction with a pen-recorder.

Both the wavelength and slit knobs were driven by a weight via a chain, sprocket wheels, cam, gearbox and restraining synchronous motor in such a way that approximately equal wavelength intervals were scanned in equal times. The background energy output to the recorder was also kept reasonably constant over a wide wavelength range.

Spectra with resolutions at least as good as those manually obtained are scanned in 10 minutes (2200–3280 Å).

"Ortho-Dithiols in Analysis. Part VIII. The Use of the Zinc Complex of Toluene-3 : 4-Dithiol in the Field Testing of Ores and Minerals", by *R. E. D. Clark*, M. A., Ph. D., and *C. E. Tamale-Ssali* (Department of Science and Technology, Cambridgeshire Technical College and School of Art).

Earlier work had shown that the reactions given by dithiol (toluene-3 : 4-dithiol) with most B and transition elements were rapid, sensitive and highly selective. Simple procedures had now been devised for using dithiol, usually in the form of its stable, colourless zinc complex, in order to detect the presence of copper, silver, gold, zinc, tin, lead vanadium, arsenic, antimony, bismuth, molybdenum, tungsten, sulphur (free), selenium, tellurium, manganese, iron, cobalt and platinum, in their minerals under field conditions. In most instances a fragment of ore was coarsely crushed in a small percussion mortar, a few mg are taken, warmed with 5 drops of hydrochloric acid and (if necessary) a trace of chlorate and zinc dithiol was then added, either directly, or after dilution, or after dilution followed by addition of sodium acetate. In a few instances the ore is warmed with zinc dithiol in alkali or pyridine. Interferences are rare and can usually be overcome. Except for gold and platinum minerals, strong positive reactions are normally obtained within one minute. Gold and platinum minerals are first fused with barium peroxide and nitrate and up to three minutes in all was necessary.

"The Micro-Determination of Calcium and Magnesium in Blood Serum and Cerebrospinal Fluid", by *G. Hunter*, M. A., D. Sc., F. R. S. C. (Biochemistry Laboratory, The Cowley Road Hospital, Oxford).

Serum and cerebrospinal fluid, deproteinised after suitable dilution by addition of acetic acid and heating, yield filtrates suitable for direct addition to solutions of murexide or Eriochrome black T for the titration of calcium and magnesium. Absolute amounts of about 5 μg of calcium and 0.4 μg of magnesium were present in the test solutions, so that duplicate titrations of both metals could be carried out on 0.2 ml of serum or 0.3 ml of cerebrospinal fluid. As the minimum increment of the standard titrants was one drop, the titration for calcium had an inherent error of $\pm$ 2 per cent and that for magnesium $\pm$ 2.5 per cent.

The "trace metals" of serum may interfere to a slight extent in the determination of both calcium and magnesium. In determining calcium, any potential interference from this source is probably not greater than 1 per cent and therefore negligible. In determining magnesium, however, a positive error of about 2.5 per cent, caused by the presence of copper and zinc in the filtrates, was probable.

Evidence was given of the speed, accuracy and dependability of the methods, which, on account of their extreme simplicity, were suitable for routine use in hospital laboratories.

Joint Meeting

A Joint Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry and the Birmingham and Midlands Section of the Royal Institute of Chemistry was held at 7 p. m. on Thursday, November 13th, 1958, in the Main Chemistry Theatre, The University, Edgbaston, Birmingham 15. The Chair was taken by the Chairman of the Midlands Section, Dr. *R. Belcher*, F. R. I. C., F. Inst. F.

The following paper was presented and discussed:

"The Infra-red Analysis of Solid Substances", by Professor *G. Duyckaerts* (Liége University).

The powder technique of taking infra-red spectra of solids is subject to two kinds of difficulties:

(a) Physical factors: the loss of light by scattering, the intensity of the absorption bands and the Christiansen effect, are highly dependent on the difference of the indices of refraction between the absorbing substance and the dispersion medium (air, nujol, alkali halide, etc.) and on the dimensions of the particles of the substance investigated.

(b) Chemical factors: by using the alkali halide technique, one should be warned against the following disturbing phenomena: 1. Absorption of the substance on the alkali halide. 2. Ion exchange reaction between the substance and the alkali halide. 3. Mixed crystal formation. 4. Complex formation. 5. Polymorphism.

Ordinary Meeting of the Scottish Section

An Ordinary Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7.15 p. m. on Wednesday, November 19th, 1958, in the Upper Hall of the Royal Philosophical Society of Glasgow, 207 Bath Street, Glasgow, C. 2. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Dr. *Magnus Pyke*, F. R. I. C., F. R. S. E.

The subject of the meeting was "Developments in Gas Chromatography" and the following papers were presented and discussed:

"Introduction", by *A. F. Williams*, B. Sc., F. R. I. C. (Research Dept., Imperial Chemical Industries Ltd., Nobel Division, Stevenston, Ayrshire).

The general procedure involved in Gas Chromatography was discussed with reference to recent advances in the technique. Factors which were considered very briefly included: The respective uses of Gas-Solid and Gas Liquid Chromatography. Stationary phases and conditions for operating the column. Addition of sample and sample size. Methods of detection.

"Quantitative Analysis Using Thermal Conductivity Detection", by *G. R. Jamieson*, B. Sc., F. R. I. C. (Chemistry Dept., Paisley Technical College, Paisley, Renfrewshire).

Results were given which show that for accurate quantitative analysis, using gas chromatography, a calibration procedure was usually required. Various methods used for the correction of recorded data were critically discussed.

Recent developments in quantitative analysis involved combustion of the column effluent before detection and the use of such methods in the quantitative analysis of amino acids and essential oils was illustrated.

"The Application of Gas Chromatography to Reaction Kinetics", by *J. H. Knox*, B. Sc., Ph. D. (Dept. of Chemistry, University of Edinburgh).

Gas chromatography was an ideal analytical method for use in experiments on reaction kinetics, although certain modifications were required to the usual type of apparatus. These included modification of the injection system, use of pre-columns for absorption of unwanted components and the use of very sensitive detectors. A brief account of some particular applications was also included.

"Chromatographic Examination of a Low Temperature Tar", by *L. Irvine*, B. Sc., Ph. D., A. R. C. S. T., A. R. I. C. (Fibreglass Ltd., 97, Hawthorn Street, Glasgow).

The use of an electrically-heated and vapour-heated gas chromatography apparatus for the examination of high boiling tar acids was described. Corrected retention volumes per gram of stationary phase (Vg) were given for 30 tar acids at 183°, 155° and 135° C. The results were obtained from the vapour-heated unit using a 4 ft. column with Apiezon-L stopcock grease as stationary phase and Celite-535 as mechanical support. The carrier gas was nitrogen and thermal conductivity was used for detection of constituents.

A description was given of the analysis of the distillate (b. p. 230° to 250°) separated from the tar acid extract of a low-temperature coal tar. Six fractions were separated and a total of 28 phenolic compounds identified by retention-time data and infra-red spectroscopy.

Annual General Meeting of the Physical Methods Group

The Fourteenth Annual General Meeting of the Physical Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Tuesday, November 25th, 1958, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, W. 1. The Chair was taken by the Chairman of the Group, Mr. *R. A. C. Isbell*, A. Inst. P.

The following officers were elected for the forthcoming year:

Chairman: Mr. *R. A. C. Isbell*, A. Inst. P.

Vice-Chairman: Mr. *G. W. C. Milner*, M. Sc., F. R. I. C., A. Inst. P.

Hon. Secretary and Treasurer: Dr. *T. L. Parkinson*, B. Sc., F. R. I. C., Product Research Division, Beecham Foods Ltd., Beecham House, Great West Road, Brentford, Middlesex.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting of the Group and the following papers were presented and discussed:

"Preparative Scale Gas Chromatography", by *C. R. Patrick*, B. Sc., Ph. D., A. R. I. C. (University of Birmingham).

In the last few years several successful attempts had been made to apply the principles of gas chromatography to the preparation of large samples of pure materials. Two general methods may be used. In the first, small samples of the mixture to be resolved were successively injected into a small chromatography column, and the resulting fractions accumulated, with the aid of automatically operated devices. In the second a large sample of the mixture was separated on a column of large cross section.

The lecture described the experience gained at the Birmingham Chemistry Department in the construction and use of large gas chromatography columns. Reference was also made to the published accounts of other large-scale chromatography apparatus.

"Some Aspects of the Practice of Zone Refining", by *C. R. Veale*, Ph. D., A. R. C. S., D. I. C., A. R. I. C. (National Chemical Laboratory).

Where the highest degree of purity was required, physical methods of attaining this was desirable. Such a method was zone refining using the differential solubility of impurities in solid and liquid matrix. The ideal distribution between solid and liquid may be calculated from the phase diagram, but in practice the efficiency of separation was lower.

The varying properties (m. p., volume change on melting thermal conductivity, etc.) of the material to be purified had led to considerable variety in technique. Attempts had also been made to overcome the problem of contamination especially of high m. p. materials, and also to provide for micro, and continuous large-scale zone refining.

The technique had been applied to metals, metalloids, organic and inorganic compounds and to eutectic mixtures.

Joint Meeting

A Joint Meeting of the Society for Analytical Chemistry and the Association of Public Analysts was held at 3 p. m. on Wednesday, December 3rd, 1958, in the Wellcome Building, Euston Road, London, N. W. 1. The meeting took the form of a Symposium on "Food Analysis".

During the afternoon session the Chair was taken by the President of the Society, Dr. *J. H. Hamence*, M. Sc., F. R. I. C., and the following papers were presented and discussed:

"The Determination of Chemical Antioxidants in Fats after Separation by Partition Chromatography", by *K. G. Berger*, M. A., *N. D. Sylvester*, M. Sc., F. R. I. C., and Miss *D. M. Haines*, B. Sc. (The Laboratories, J. Lyons & Co. Ltd.).

Reversed phase partition chromatography had been used successfully to separate the antioxidants Butylated hydroxyanisole (BHA), Butylated hydroxytoluene (BHT) and octyl gallate (OG) from fats. Petroleum ether on Silastic 181, a silicon rubber, was used as the stationary phase with either aqueous acetone or aqueous alcohol as the mobile phase. Separation of the antioxidants from each other had not been achieved on these columns, but the use of two specific colorimetric methods enables BHA and OG to be determined separately in a mixture of the two.

No such specific colorimetric method was known for BHT, but BHT may be estimated by the increase in absorption of its solution in alcohol at 370 nm caused by the addition of strong alkali. BHA also shows this increase in absorption at 307 nm while the normal absorption by octyl gallate at this wavelength was not appreciably changed.

"The Estimation of Egg in Certain Foods by Enzymic Hydrolysis of the Phospholipids", by *C. B. Casson*, B. Sc., F. R. I. C. and *F. J. Griffin*, B. Sc., A. R. I. C. (The Laboratories, J. Lyons & Co. Ltd.).

A method was described for the determination of egg solids in foods in which hydrolysis of the phospholipids was effected by means of the enzyme Lecithinase D. The choline liberated was separated by adsorption on a cation exchange resin and after elution was determined colorimetrically as the reineckate.

The enzyme occurs in several vegatables and the preparation from cabbage leaves of a concentrate sufficiently pure for the purpose was described. The lecithinase concentrate may be stored conveniently at ordinary air temperature as a freeze dried powder.

The application of the method to the determination of egg solids in salad cream was dealt with. Results were presented which showed that the proposed enzyme hydrolysis gave more accurate results than an acid hydrolysis procedure because the interference caused by mustard was reduced.

Acid hydrolysis was not suitable for products containing sugar as caramelisation interferes. The enzyme hydrolysis procedure was therefore preferable for products of this type and its application to ice cream and lemon curd was dealt with.

Mr. *H. E. Monk*, B. Sc., F. R. I. C., P. A. I. W. E., President of the Association of Public Analysts took the Chair at the evening session, which was opened by *J. R. Nicholls*, C. B. E., D. Sc., F. R. I. C. Under the general heading "The Identification of Coal Tar Colouring Matters in Foodstuffs", two papers were presented by *P. S. Hall*, B. Sc., F. R. I. C. (Bernard Dyer & Partners) and *R. C. Spalding*, M. A., A. R. I. C. (County Analyst's Laboratory, Maidstone), and were discussed.

Summary

With the publication of the Colouring Matters in Food Regulations, 1957, the necessity arose for a systematic approach to the identification of artificial colour in foodstuffs. This need was anticipated by the Association of Public Analysts by the appointment of a Committee to investigate the problem. A scheme was produced which included isolation of colour by dyeing on wool, chemical classification and identification by chromatography and by absorption spectrophotometry.

The authors presented this scheme in the light of experience gained in the examination of diversity of samples.

Annual General Meeting of the Biological Methods Group

The Fourteenth Annual General Meeting of the Biological Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Tuesday, December 9th, 1958, in the restaurant room of "The Feathers", Tudor Street, London E. C. 4. The Chairman of the Group, Dr. *S. K. Kon*, F. R. I. C., presided.

The following were elected Officers of the Group for the forthcoming year:

Chairman: Dr. *J. I. M. Jones.*

Vice-Chairman: Mr. *J. S. Simpson.*

Hon. Secretary & Treasurer: Mr. *K. L. Smith*, Standards Department, Boots Pure Drug Co. Ltd., Nottingham.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting of the Group at which an informal discussion was opened by the retiring Chairman, *S. K. Kon*, Ph. D., D. Sc., F. R. I. C. (National Institute for Research in Dairying, Shinfield) on "Methodological Reminiscences".

London Discussion Meeting of the Microchemistry Group

The seventeenth London Discussion Meeting of the Microchemistry Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Wednesday, December 10th, 1958, in the restaurant room of "The Feathers", Tudor Street, London E. C. 4. The Chair was taken by the Honorary Secretary of the Group, Mr. *D. W. Wilson*, M. Sc., F. R. I. C.

A discussion on: "The Use of the Microscope in Analysis" was opened by Mr. *R. L. Causer*, B. Sc. (Kodak Ltd.).

Société de chimie industrielle

Groupe de la chimie analytique

Compte-rendu succint de la séance du 6 novembre 1958

La séance est ouverte par Monsieur *P. Paquin*, administrateur — Directeur Général de la Société Française de Céramique.

M. *Touboul*, Ingénieur à l'Omnium Scientifique et Industriel de France, commente un film documentaire en couleurs sur „Les techniques modernes de préparation des échantillons au laboratoire de métallographie (tronçonnage, enrobage, polissage mécanique ou électrolytique).

La pâte de diamant permet des polissages rapides. Le nettoyage des échantillons enchassés, par U. S., permet d'éliminer les grains d'abrasif fixés entre le métal et la matière enrobante, avant de passer au polissage plus fin.

Melle *Debras*, Ingénieur de recherches à la Sté Française de Céramique, traite du dosage de l'alumine par le Complexon III. Elle a effectué ce dosage dans les argiles et les matériaux silico-alumineux. Différentes méthodes ont été essayées. C'est celle de *Schwarzenbach* qui paraît être la meilleure. L'excès de complexon ajouté est dosé par une solution titrée d'un sel de Zn. La fin de la réaction est détectés par formation de dithizonate de Zn rouge dès que se trouvent en solution des ions Zn non complexés.

Fe et Ti sont dosés en même temps. On les détermine par colorimétrie pur les déduire.

Les résultats sonst très bons et comparables à ceux qu'on obtient par les méthodes spectrographiques, par gravimétrie classique ou au benzoate, ou par colorimétrie au ferron. Le Ca, jusqu'à 10%, ne gêne pas.

Compte-rendu succint de la séance du 4 décembre 1958

Le Président *Roger* donne la parole à M. *Alain Berton*, Chargé de Recherches au C. N. R. S. M. *Berton* présente l'Osmopile, pile galvanique détectrice de traces de gaz et de vapeurs, et parle de ses applications analytiques.

On sait que certains gaz, mis en contact avec les éléments de piles galvaniques, influent sur la différence de potentiel de ces dernières.

Ces piles sont sensibles à un grand nombre de substances, ce qui a permis à M. *Berton* de mettre au point des appareils pour l'analyse de gaz et de vapeurs, d'une grande simplicité et d'une extrême sensibilité.

Les courants varient de quelques centièmes à quelques dixièmes de millivolt avec une intensité de quelques microampères à quelques dizaines de microampères. On mesure avec un galvanomètre sensible.

La limite de sensibilité pour SO_2, sans amplification, est de l'ordre de 1 p. p. m. et la sensibilité limite pour l'éthanol est de 0,1 p. p. m. L'appareil peut déceler les fuites de gaz d'éclairage. Après transformation, il peut servir d'hygromètre très sensible.

Dans certains cas (CO, CS_2 CCl_4..) la pile ne joue aucun rôle détecteur. Il faut alors oxyder ces composés.

Ces piles aurant certainement dans l'avenir, bien des applications en analyse.

Buchbesprechungen

Emile Monnin Chamot and *Clyde Walter Mason:* **Handbook of Chemical Microscopy.** Volume I: Principles and Use of Microscopes and Accessories. Physical Methods for the Study of Chemical Problems. Third Edition. Mit 125 Abb., 6 Tab. und 1 Farbtaf., XII, 502 S. New York: John Wiley & Sons, Inc. London: Chapman & Hall, Ltd. 1958. Geb. $ 14,—.

Da die erfolgreiche Verwendung eines Instrumentes die Kenntnis seiner Konstruktion und seiner Arbeitsweise sowie das Verständnis für das Zusammenwirken der einzelnen Bauelemente voraussetzt, war es unvermeidlich, daß im ersten Band des vorliegenden Handbuches die allgemeinen Grundlagen der Mikroskopie eine eingehende Darstellung finden. Besonders ausführlich werden die verschiedenen Beleuchtungsverfahren behandelt, wobei neben der Hellfeld- und Dunkelfeldmikroskopie auch auf das Prinzip des Phasenkontrastverfahrens und der Fluoreszenzmikroskopie eingegangen wird. Der Auflichtmikroskopie mit ihren speziellen Beleuchtungsmethoden ist ein eigener Abschnitt gewidmet. Auch die Behandlung der Präparationstechniken zur Gewinnung mikroskopisch auswertbarer Objekte ist allgemein gehalten, so daß sowohl der Biologe als auch der Techniker sich angesprochen fühlen. Der Interessent für Dauerpräparate findet eine Reihe von Einschlußmitteln mit den notwendigen Brechzahlen und spezifischen Eigenschaften angeführt. Im weiteren werden spezielle Methoden zur Untersuchung physikalischer Eigenschaften, wie Form, Farbe, Härte u. dgl. beschrieben und auf die besondere Bedeutung der Beobachtung thermischer Erscheinungen hingewiesen, worin die mikroskopische Schmelzpunktsbestimmung eine Sonderstellung einnimmt. Zum Studium kolloider Phasen wird von den Autoren die Ultramikroskopie empfohlen, die sich ihre Bedeutung auf diesem Gebiet trotz der Elektronenmikroskopie bewahren konnte, zumindestens so lange, als für die Elektronenmikroskopie trockene Objekte erforderlich sind. Die Ausführungen über die Elektronenmikroskopie selbst können im Rahmen des vorliegenden Werkes verständlicherweise nicht über eine prinzipielle Behandlung hinausgehen. Bemerkenswert ist die im Kapitel 8 in allen möglichen Kombinationen immer wiederkehrende Bezeichnung Photomikrographie an Stelle von Mikrophotographie. *Mason* steht auf dem Standpunkt, daß eine Photomikrographie das Bild eines mikroskopischen Objektes (Mikrographie) sei, das mittels Photographie hergestellt wurde, während unter der dafür bisher allgemein üblichen Bezeichnung Mikrophotographie ein stark verkleinertes photographisches Bild zu verstehen sei. Entsprechend der großen Bedeutung, die das Polarisationsmikroskop für die chemische Mikroskopie besitzt, werden praktische Anleitungen zum Gebrauch der Polarisationselemente gegeben. Die 36 Übungsbeispiele sind leicht verständlich und gut gewählt. Die Bestimmung der Brechungsexponenten wird

in einem eigenen Abschnitt behandelt. Im Vordergrund steht die Immersionsmethode, für die in einer Tabelle 47 Standardflüssigkeiten angeführt werden, deren Brechungsindices (unter Verwendung von Tageslicht) zwischen 1,328 und 1,78 liegen. 41 Salze, die das Bereich von 1,326 bis 2,42 umspannen, dienen zur Lichtbrechungsbestimmung von Flüssigkeiten. Speziell für den Chemiker zugeschnitten ist eine Einführung in die Kristalloptik. Mit Unterstützung zahlreicher Kristallbilder werden die geometrischen und optischen Charakteristika der Kristallsysteme vermittelt, soweit sie zur kristallographischen Identifizierung notwendig sind. An einer Reihe sorgfältig ausgearbeiteter Experimente können Methoden zur Herstellung von Kristallen für mikroskopische Untersuchungen geübt werden. Die letzten Kapitel sind mikroskopischen Meß- und Zählverfahren sowie deren Anwendung für die quantitative Analyse heterogener Gemische vorbehalten.

Der Band ist in einem auch für den weniger sprachkundigen Leser gut verständlichen Englisch geschrieben und bestens mit Literaturzitaten versehen. Da dieses Handbuch das einzige seiner Art ist, muß seine Neuauflage besonders begrüßt werden. Die chemische Mikroskopie scheint nach allem eine Domäne der Amerikaner geworden zu sein, wenn man von der Thermomikroskopie absieht. Es ist hoch an der Zeit, daß man sich auch bei uns der großen Vorteile besinnt, die das Mikroskop auf allen Gebieten der Chemie zu bringen vermag, und daß dies im Ausbildungsgang der Chemiker mehr Berücksichtigung findet. *M. Kuhnert-Brandstätter*-Innsbruck

Josef Mika: **Die Methoden der Mikromaßanalyse.** 2., völlig umgearb. und erweit. Aufl. (Die chemische Analyse. Herausgegeben von Prof. Dr. *Gerhart Jander*, 42. Band.) Mit 76 Abb. und 18 Tabellen, XV, 375 S. Stuttgart: F. Enke. 1958. DM 63,—, Ganzl. DM 66,—.

Seit dem erstmaligen Erscheinen des bekannten und gut eingeführten Buches sind nahezu 20 Jahre vergangen. Während dieser Zeit hat die Mikromaßanalyse sowohl auf apparativem Gebiet wie auch hinsichtlich der Endpunktbestimmung wesentliche Fortschritte zu verzeichnen und darüber hinaus eine sehr bedeutende Ausweitung durch neue, z. B. komplexometrische Reaktionen erfahren. Eine völlige Neugestaltung des vom Autor als „Leitfaden" bezeichneten Buches war also unerläßlich. Wer einigermaßen die mikroanalytische Literatur verfolgt, weiß, was die Bearbeitung dieses Gebietes für Anforderungen stellt; und zwar nicht nur hinsichtlich der mehr oder weniger vollständigen Berücksichtigung aller bekannt gewordenen Verfahren und Hilfsmittel, sondern vor allem hinsichtlich ihrer kritischen Bewertung bzw. Neubewertung. Der Verfasser ist diesen Anforderungen sehr weitgehend gerecht geworden und hat es verstanden, Hervorragendes zu bieten. Es lag nicht in seiner Absicht und wäre wohl auch nicht angebracht, im Rahmen dieses Buches jedes einzelne Verfahren eingehend zu beschreiben. An Hand didaktisch ausgewählter Beispiele werden vielmehr die entscheidenden Voraussetzungen für eine zweckentsprechende Anwendung der Mikromaßanalyse geboten. Daß hierbei, besonders in apparativer Richtung, manchmal eine zu weitgehende Beschränkung Platz gegriffen hat, zeigt z. B. die Tatsache, daß unter den hahnlosen Büretten auch nur eine Erwähnung der vielfach bewährten Membranbürette nach *Gorbach* völlig unterblieben ist. Anderseits hätte vielleicht manches, wie etwa die gravimetrische Messung von Flüssigkeiten kürzer gefaßt werden oder ganz außer Betracht bleiben können. Im speziellen Teil, dessen vier Abschnitte der Neutralisationsanalyse, der Oxyda-

tions- und Reduktionsanalyse, der Komplexometrie und den fällungsanalytischen Titrationen zugeordnet sind, dienen ausführliche theoretische Darlegungen ebenso wie sorgfältige und ins einzelne gehende praktische Anweisungen stets dem einen Ziel: mit geringster Mühe und einfachsten Hilfsmitteln die verläßlichsten Resultate zu sichern. Ob es sich um die Bereitung, Aufbewahrung und Kontrolle der Maßlösungen, um die möglichst exakte Indikation des Äquivalenzpunktes oder eine andere Frage der maßanalytischen Arbeitstechnik handelt, die gewünschte Angabe wird sich leicht finden lassen.

Bedauerlicherweise zeigt aber die Bibliographie erhebliche Mängel. Wir haben uns die Mühe genommen, die ersten 175 Zitate (von insgesamt etwa 630) nachzuprüfen. Darunter fanden sich nicht weniger als 74 mit fehlerhafter Schreibweise, mangelhaften Angaben oder Irrtümern zum Teil recht schwerwiegender Art.

M. K. Zacherl-Wien

Pregl-Roth: **Quantitative organische Mikroanalyse.** Von Dr. *H. Roth*, Limburgerhof. 7., vollkommen neubearb. und erweit. Aufl. Mit 115 Textabb., XIII, 361 S. Wien: Springer-Verlag. 1958. Ganzl. S 288,—, DM 48,—, sfr. 49,10, $ 11,45, £4/1/6.

Ist die Neubearbeitung eines seit vier Jahrzehnten in der Fachwelt bekannten, in mehrfachen Auflagen verbreiteten Buches schon an sich eine schwierige Aufgabe, so gilt dies wohl in besonderem Maße für das auch jetzt noch als Standardwerk der quantitativen organischen Mikroanalyse anerkannte Buch *Pregl*s. Schon die Tatsache, daß die vorhergehenden drei Auflagen in ihrer Bearbeitung von *H. Roth* sich neben einer ganzen Reihe ähnlicher Bücher aus sachkundiger Feder nicht nur behaupten konnten, sondern vergriffen sind und eine weitere Neuauflage erforderlich war, mag als Zeichen der Gediegenheit dieser Neubearbeitungen gelten. Bedenkt man die in mehrfacher Hinsicht eingetretene Ausweitung und breite Entwicklung der quantitativen organischen Mikroanalyse auch in den beiden letzten Jahrzehnten und das dadurch verursachte Anschwellen der Literatur, so ergibt sich schon daraus ein Bild der Schwierigkeit, einerseits dem modernen Stand des Wissens und der dem Mikroanalytiker in Forschung und Praxis neu gestellten Aufgaben zu entsprechen, anderseits der Bewahrung Preglscher Tradition und weiser Zurückhaltung bei der Aufnahme methodischer Neuheiten in das seinem Umfang nach beschränkte Buch gerecht zu werden, das ja in erster Linie für den Lernenden bestimmt ist. Die zur Bewältigung dieser Aufgabe notwendige Auswahl kann unmöglich so getroffen werden, daß jedermann damit einverstanden ist, keinerlei Mangel empfunden und keinerlei Kritik geäußert wird. Dennoch ist nicht nur anzuerkennen, daß die Neuauflage den ursprünglichen Charakter des Preglschen Werkes weitgehend bewahrt hat, sondern auch, daß ohne wesentliche Vermehrung des Umfanges eine Anpassung an moderne Bedürfnisse gelungen ist.

Gegenüber der letzten Auflage fällt die Neuaufnahme einer großen Zahl weiterer Methoden, zum Teil in ausführlicher Darstellung, zum Teil unter Hervorhebung ihrer wesentlichen Merkmale auf. Überholtes oder weniger Wichtiges scheint nicht mehr auf. Vor allem aber wurde der Abschnitt über die Bestimmung funktioneller Gruppen wesentlich ausgestaltet, wozu der Autor selbst eine ganze Reihe neuer Methoden ausgearbeitet hat. Für die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes wäre neben der Methode nach *Roth* auch die eingehende Beschreibung der Apparatur und des Verfahrens von *Soltys* erwünscht gewesen, da dieses durch die Möglichkeit der Bestimmung des unverbraucht gebliebenen Grignardschen Reagens Aufschluß auch über

die Anwesenheit solcher Gruppen bietet, die zwar mit Methylmagnesiumhalogenid reagieren, aber kein Methan bilden.

Auf dem Gebiet der C-H-Bestimmung vermißt man mit Ausnahme der Automatisierung dieses Verfahrens die Berücksichtigung neuerer Entwicklungen. Zwar gilt für die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes ganz besonders, daß auch heute noch in den meisten Laboratorien im wesentlichen nach den Angaben *Pregls* gearbeitet wird. Aber nach Ansicht des Referenten haben die vielfachen Bemühungen, durch Verbrennung im leeren Rohr (rapid combustion method) oder durch Einführung hoch wirksamer Katalysatoren (z. B. des Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat) in das Verbrennungsrohr neue Wege zu finden, zu Erfolgen geführt, die vielleicht noch kein abschließendes Urteil zulassen, aber doch ernste Berücksichtigung verdienen.

Hervorzuheben ist die eingehende und sachkundige Beschreibung der Geräte und die klare Abfassung der Arbeitsvorschriften, die wohl wesentlich zur Beliebtheit des „Pregl-Roth" beitragen. Die gediegene Ausstattung des Buches ist ein sichtbares Zeichen der Pflege, die der Springer-Verlag dem geistigen Erbe *Pregls* angedeihen läßt. Die österreichische mikrochemische Schule darf diese Neuerscheinung mit Stolz zur Kenntnis nehmen.

M. K. Zacherl-Wien

F. Seel: **Atombau und chemische Bindung.** Eine Einführung in die moderne Theorie der chemischen Bindung auf anschaulicher Grundlage. 2., umgearb. und erweit. Aufl. Mit 45 Abb. und 6 Tab., VII, 71 S. Stuttgart: F. Enke. 1958. DM 8,—.

Das innerhalb kurzer Frist notwendig gewordene Neuerscheinen spricht für den Anklang, den die 1. Auflage dieses Werkes gefunden hat. Dieser gegenüber (s. Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 852) wurde die Zahl der Abbildungen zugunsten der Anschaulichkeit des teilweise erweiterten Textes nahezu verdoppelt. Außerdem wurden folgende Abschnitte neu aufgenommen, die sich nach ihrem Thema und nach der Art seiner Behandlung zwanglos einfügen bzw. eine gute Ergänzung der wohlgelungenen Schrift bieten: Ionengitter und komplexe Ionen; Zwischenmolekulare Bindungen, Dipol- und Dispersionskräfte; Chemische Bindung und Reaktivität. Daß sich der Umfang des Büchleins dennoch in bescheidenem Rahmen hält, darf als Vorteil gewertet werden. Die Aufnahme eines Sachregisters sei dankbar vermerkt.

M. K. Zacherl-Wien

Fritz Tödt: **Elektrochemische Sauerstoffmessungen** (Konzentrationsmessungen oxydierender und reduzierender Stoffe durch galvanische Modellelemente). Mit 237 Abb., XX, 212 S. Berlin: W. de Gruyter u. Co. 1958. DM 36.—.

Das vorliegende Buch gibt eine zusammenfassende Darstellung von Anwendungen der elektrochemischen Sauerstoffbestimmung, einem Verfahren, das in der Hauptsache vom Autor selbst entwickelt wurde. Ein allgemeines Kapitel über Prinzip und theoretische Grundlagen des angewandten Verfahrens ist vorangestellt; es bedient sich des Reststromes (Diffusionsgrenzstromes) in einer geeigneten Elektrolysezelle als Maß für den im Elektrolyten gelösten Sauerstoff.

An der Abfassung der einzelnen Kapitel haben sich verschiedene Autoren mitbeteiligt, so daß über jedes Gebiet ein Fachmann berichtet; anderseits ergeben sich dadurch, wie z. B. im allgemeinen Teil, mehrfach wörtliche

Wiederholungen ganzer Sätze bzw. Abschnitte. Erwünscht wäre eventuell, an Stelle der prospektartigen, 19 Seiten umfassenden Beschreibung eines handelsüblichen Sauerstoffmeßgerätes das Kapitel über die theoretischen Grundlagen. Der Leser würde dann leichter mit dem Meßprinzip vertraut. In manchen Punkten wäre eine präzisere Darstellung möglich gewesen: etwa, wenn von Elementkombinationen statt von Elektrodenkombinationen die Rede ist (S. 3); oder wenn gesagt wird (S. XVI bzw. S. 4), daß der Luftsättigungswert für die Eichung stets als exakte Meßgrundlage benutzt werden kann. Diese Behauptung gilt nur, wenn die Menge des gelösten Sauerstoffes bekannt ist; doch zeigt schon eine allerdings nur kurze, im Buch aufgenommene Tabelle, daß diese Menge von Konzentration und Art der in der Lösung vorhandenen Stoffe abhängig ist. Ferner wird im Zusammenhang mit der Ausnutzung der Lichtquanten bei der Photosynthese behauptet, daß es keinen anderen Prozeß gibt, der mit einem ähnlichen Nutzeffekt abläuft (S. 58).

Die zahlreichen wiedergegebenen Beispiele der sehr vielseitig anwendbaren Methode sind verschiedensten Gebieten entnommen; es sei beispielsweise erwähnt: aus der anorganischen Chemie die Messung der Autoxydationsgeschwindigkeit von Eisen- und Manganhydroxyd, aus der Technik die Registrierung geringer Sauerstoffmengen in Kesselspeisewasser oder in Gasen, aus der organischen Chemie die Messung der Oxydation von Zuckern, aus der Biologie die Atmungsmessungen von Hefe und die Messungen an enzymatischen Reaktionen. Auch die Messung reduzierender Substanzen, wie Wasserstoffperoxyd und Wasserstoff, wird beschrieben. Schon diese beispielsweise Aufzählung zeigt, daß mit dieser Methode wie kaum mit einer anderen an vielfältige Probleme der Sauerstoffbestimmung, einschließlich kinetischer Untersuchungen und laufende Registrierung der Meßergebnisse, in Forschung und Technik herangegangen werden kann. In diesem Teil (S. 31 bis 206) liegt das Hauptgewicht der Darstellung nicht beim Methodischen, sondern bei der Beschreibung der Untersuchungen und der Diskussion der Ergebnisse. Am Ende jedes Abschnittes befindet sich eine Literaturzusammenstellung.

Die angeführten Mängel beeinträchtigen den Wert des Buches keineswegs. Alle, ob Chemiker, Biologen, Techniker oder Ingenieure, die sich mit Sauerstoffmessungen in irgendeiner Form zu befassen haben, werden mit größtem Vorteil dieses Buch verwenden. Druck und Ausstattung sind sehr gut.

A. Maschka-Wien

Abkürzungen	Abbreviations	Abréviations
Acta Chem. Scand.	Acta Chemica Scandinavica	
Amer. J. Physiol.	American Journal of Physiology	
Analyst	The Analyst	
Analyt. Chemistry	Analytical Chemistry	
Analyt. Chim. Acta	Analytica Chimica Acta	
Angew. Chem.	Angewandte Chemie (bis 1932 Zeitschrift für angewandte Chemie)	
Ann. Chem.	Liebigs Annalen der Chemie	
Ann. chim.	Annales de chimie	
Ann. Physik	Annalen der Physik	
Ann. physique	Annales de physique	
Arch. Biochemistry	Archives of Biochemistry	
Arch. Pharmaz.	Archiv der Pharmazie und Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft	
Arch. sci. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles	
Ark. Kemi (Mineral. Geol.)	Arkiv för Kemi (Mineralogi och Geologi)	
Atti accad. Lincei (Rend.)	Atti della accademia nazionale dei Lincei (Rendiconti)	
Ber. dtsch. chem. Ges.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (bis 1944)	
Biochemic. J.	Biochemical Journal	
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift	
Biochim. Biophys. Acta	Biochimica et Biophysica Acta	
Bull. soc. chim. Belgique	Bulletin de la société chimique de Belgique	
Bull. soc. chim. biol.	Bulletin de la société de chimie biologique	
Bull. soc. chim. France	Bulletin de la société chimique de France	
Canad. J. Chem.	Canadian Journal of Chemistry	
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts	
Chem. and Ind.	Chemistry and Industry	
Chem. Ber.	Chemische Berichte	
Chem. Eng. News	Chemical and Engineering News	
Chemie	Die Chemie (1942—1945)	
Chem. Fabrik	Die chemische Fabrik (bis 1941)	
Chem. Industrie	Die chemische Industrie	
Chem. Ing. Techn.	Chemie-Ingenieur-Technik	
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad	
Chem. Zbl.	Chemisches Zentralblatt	
Chem.-Ztg.	Chemiker-Zeitung	
C. r. acad. sci., Paris	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, Paris	
Exper.	Experientia	
Gazz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana	
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta	
Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.	Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition (bis 1947)	
J. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society	
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry	
J. Chem. Education	Journal of Chemical Education	
J. Chem. Physics	Journal of Chemical Physics	
J. Chem. Soc. London	Journal of the Chemical Society London	
J. Chem. Soc. Japan	Journal of the Chemical Society of Japan	
J. Gen. Chem. USSR	Journal of General Chemistry USSR	
J. Org. Chem.	Journal of Organic Chemistry	

J. Physic. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. Physic. Coll. Chem.	Journal of Physical and Colloid Chemistry
J. Physiol.	Journal of Physiology
J. Polymer Sci.	Journal of Polymer Science
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie (bis 1943)
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry
Klin. Wschr.	Klinische Wochenschrift
Kolloid-Beih.	Kolloid-Beihefte
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift
Mikrochem.	Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta (bis 1953)
Mikrochim. Acta [Wien]	Mikrochimica Acta
Mh. Chem.	Monatshefte für Chemie
Nature	Nature (London)
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Österr. Chem.-Ztg.	Österreichische Chemiker-Zeitung
Physik. Z.	Physikalische Zeitschrift
Proc. Roy. Soc. London	Proceedings of the Royal Society of London
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
Science	Science
Svensk Kem. Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society
Z. analyt. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie
Z. Naturforsch.	Zeitschrift für Naturforschung
Z. Kristallogr.	Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie
Z. Physik	Zeitschrift für Physik
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. physiol. Chem.	Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie

Die Autoren werden dringend gebeten, bei allen Literaturzitaten anzugeben:

1. Titel der Zeitschrift in obenstehender Abkürzung,
2. Eventuelle Serienzahl in eckiger Klammer,
3. Bandzahl unterstrichen,
4. Seitenzahl,
5. Jahreszahl in runder Klammer.

The authors are urged to cite all the references as follows:

1. Abbreviated title of the periodical according to the above list,
2. eventual number of series, enclosed in crotchets (square brackets),
3. number of volume, underlined,
4. page-number,
5. year, enclosed in parentheses (round brackets).

Les auteurs sont instamment priés d'indiquer leurs sources comme suit:

1. titre abrégé du périodique selon liste ci-dessus,
2. numéro éventuel de la série, entre crochets,
3. numéro du volume, souligné,
4. page,
5. année, entre parenthèses ordinaires.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52